Struktur kolloider Systeme

Postverlagsort Dresden

BAND 96 AUGUST/SEPTEMBER 1941 HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

Berichtheft über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft am 20./21. Juni 1941 in Dresden mit sämtlichen Referaten und Diskussionsbemerkungen

INHALT

Bericht über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft am 20. und 21. Juni 1941 in Dresden . . 121

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. P. A. Thießen).

Beischer, D. (Straßburg), Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme (mit 5 Abb.). *Diskussion:* Fricke, Fr. Müller, Wiegel, Ostwald, Beischer 127

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Schmidt, W. J. (Gießen), Ermittelung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung (mit 22 Abb.). *Diskussion:* Fricke, F. H. Müller, Hermans, Weber, Kratky, Stuart Friebe, Schmidt 135

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.

Stuart, H. A. (Dresden), mit einem Film von W. Kast und H. A. Stuart, Über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten (mit 16 Abb.). *Diskussion:* Pongratz, Falkenhagen, Kratky, Wöhlisch, Seelich, F. H. Müller, Ostwald, Stuart 149

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.

Stuart, H. A. (Dresden), nach Arbeiten von A. Peterlin und H. A. Stuart, Über die Bestimmung der Größe und Form, sowie der Anisotropie von submikroskopischen Teilchen (Kolloiden und Makromolekülen) mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung (mit 6 Abb.) 161

Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Simon, A. (Dresden), Über Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe (mit 12 Abb.). *Diskussion:* Pongratz, Lepsius, Jenckel, Kohlschütter, Simon . 169

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Manegold, E. (Dresden), Zur Systematik der Gele (mit 14 Abb.). *Diskussion:* Hüttig, Manegold 186

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, Stuttgart.

Fricke, R. (Stuttgart), Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

chemische Eigenschaften. Die Oberflächenenergie von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe (mit 3 Abb.). *Diskussion:* Fr. Müller, Heß, Brill, Kordes, Hüttig, Kohlschütter, Fricke 211

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F. (Prag), Die Struktur von gefritteten Pulvern (mit 1 Abb.). *Diskussion:* Fricke, Heß, Sachse, F. H. Müller, Hüttig 227

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock, dem Chemischen Laboratorium der Siemens-Plania-Werke A.G. für Kohlefabrikate und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A.G.

Hofmann, U., A. Ragoss und **F. Sinkel,** Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes (mit 2 Abb.). *Diskussion:* Heß, Brill, Fricke, Hüttig, Hofmann 231

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Direktor: Prof. Dr. Brill).

Kohlschütter, H. W. (Darmstadt), Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle 237

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. Schumacher).

Stauff, J. (Frankfurt a. M.), Struktur von Seifensolen (mit 6 Abb.) 244

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Kießig, H. (Berlin-Dahlem), Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen (mit 10 Abb.) 252

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Philippoff, W. (Berlin-Dahlem), Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur (mit 6 Abb.). *Diskussion:* Heß, Philippoff, Kiessig, Stauff 255

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Vorstand: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Wöhlisch, E. (Würzburg), Morphologie und Mechanik der Muskelfaser (mit 1 Abb.). *Diskussion:* Weber, Richter, Brill, Ostwald, Wöhlisch 261

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Königsberg.

Weber, H. H. (Königsberg), Elastische Nachwirkungen am Muskel und kinetische Elastizität (mit 8 Abb.). *Diskussion:* Philippoff, Jenckel, Weber . . . 269

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Küntzel, A. (Darmstadt), Die Struktur der Kollagenfaser (mit 10 Abb.). *Diskussion:* Brill, Wöhlisch, Ostwald, Heß, Richter, Schmidt, Küntzel 273

Elöd, E. (z. Zt. Heidelberg), Die Struktur der Wollfaser (mit 13 Abb.). *Diskussion:* Richter, Schiebold, Elöd 284

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. P. A. Thießen).

Kratky, O. (Berlin-Dahlem), aus Untersuchungen gemeinsam mit B. Baule, A. Sekora und R. Treer, Die übermolekulare Struktur der Zellulose (mit 10 Abb.) 301

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda, Holland), Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele (mit 6 Abb.). *Diskussion:* Weltzien, Ostwald, Kratky, Heß, Hermans 311

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. Hoffmann).

Müller, F. H. (Leipzig), Die Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol (mit 9 Abb.). *Diskussion:* Jenckel, Kratky, F. H. Müller 326

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Steurer, E. (Berlin-Dahlem), Der Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zelluloselösungen (mit 2 Abb.). *Diskussion:* Kratky, Holzapfel, Samec, Seelich, Heß, Steurer . . 333

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Erbring, H., und **M. Takei** (Leipzig), Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose, nach dielektrischen Messungen (mit 3 Abb.) 336

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A.G. in Berlin-Siemensstadt.

Rummel, Th. (Berlin-Charlottenburg), Über Oberflächenerscheinungen von isolierenden Flüssigkeiten unter dem Einfluß elektrischer Gasentladungen (mit 28 Abb.) 340

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Züchtungsforschung, Erwin-Baur-Institut, Müncheberg/Mark.

Ullrich, H. (Müncheberg/Mark), Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen (mit 7 Abb.). *Diskussion:* Schmidt, Gudjons, Holzapfel, Pfeiffer, Ullrich 348

v. Hahn, F.-V. (Hamburg), Über einen Alterungseffekt bei Hühnereiweiß (mit 1 Abb.). *Diskussion:* Ullrich, Philippoff, Samec, v. Hahn 353

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas (mit 3 Abb.) . . 355

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg (Direktor: Prof. Dr. Remy).

Meyer, K. A. G. (Hamburg), Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940 (Staub, Rauch, Nebel) 358

Referate 367

Bücherbesprechungen 380

Berichtigung 384

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

96. Band August/September 1941 Heft 2/3

Struktur kolloider Systeme.

Bericht über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft am 20. und 21. Juni 1941 in Dresden.

Vorstandssitzung

am Donnerstag, den 19. Juni 1941, 19 Uhr, im Hotel Europa-Hof.

Es erschienen die Herren Ostwald, Lottermoser, Manegold, Imhausen, Steinkopff sen., Steinkopff jun., Erbring.

Der Vorsitzende begrüßt die Erschienenen und erstattet Bericht über den die Gesellschaft betreffenden Verlauf der beiden letzten Jahre. Die Zahl der Mitglieder beträgt zur Zeit 955.

Der Vorstand beschließt, die nächste Tagung anläßlich des 20jährigen Bestehens der Gesellschaft im Jahre 1942 in Leipzig abzuhalten.

Der Vorstand beschließt, allen in der Wehrmacht stehenden Mitgliedern der Gesellschaft sowie allgemein jungen eingezogenen Fachkollegen, die sich für Kolloidforschung interessieren, das Versammlungsheft der Dresdner Arbeitstagung als Gruß der Gesellschaft zu übersenden. Schluß der Vorstandssitzung: 20.15 Uhr.

Am Abend des 19. Juni 1941

fand für die ankommenden Teilnehmer ein Begrüßungsabend im Festsaal des Hotel Europa-Hof statt. Hierzu waren etwa 100 Personen erschienen.

1. Sitzung

am Freitag, den 20. Juni 1941, im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Techn. Hochschule. Beginn: 8.30 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

Herr Ostwald eröffnet die Versammlung und begrüßt die Erschienenen mit folgenden Worten:

M. D. u. H.! Ich eröffne unsere Arbeitstagung und heiße Sie alle, Gäste wie Mitglieder, herzlich willkommen. Unser besonderer Gruß gilt unseren Ehrengästen. Wir haben die Freude und die Ehre, unter uns zu sehen als Vertreter des Gauamtsleiters des Amtes für Technik in Sachsen: Herrn Dr. Reiche, als Vertreter des Gaufachgruppenwalters für Chemie im VDCh. Dr. Bötticher: Herrn Dr. Prausnitz, als Vertreter der Kreisleitung und des Kreisamtes für Technik: Herrn Dr. Reichelt. Herr Dr. Reichelt wird im Namen der Parteiorganisationen einige Worte an uns richten.

Dr. Reichelt begrüßt die Versammlung und spricht seine Überzeugung aus, daß auch die beginnende Tagung der Kolloid-Gesellschaft sich zum Nutzen von Volk und Staat erweisen werde.

Vors. Ich danke Herrn Dr. Reichelt für seine freundlichen Begrüßungsworte. Es gibt wohl keinen Kolloidchemiker in Deutschland, dessen Arbeit heute nicht ausgerichtet wäre auf die staatlichen Bedürfnisse unserer Zeit. Auch unsere heutige Zusammenkunft ist nicht etwa eine Abschweifung von diesen vordringlichsten Zielen. Heute weiß es wohl jeder, daß ohne Grundlagenforschung auch keine nachhaltigen praktischen Erfolge möglich sind.

Ich freue mich, weiter begrüßen zu können als Verteter des Reichsamts für Wirtschaftsausbau: Herrn Prof. Dr. Schwabe, als Vertreter des Herrn Oberbürgermeisters der Stadt Dresden Dr. Nieland: Herrn Stadtrat Dr. Fischer, als Vertreter der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und gleichzeitig der Deutschen Chemischen Gesellschaft: Herrn Prof. Dr. Langenbeck, als Vertreter des Vereins Deutscher Chemiker: Herrn Prof. Dr. Friedrich Müller, und als Vertreter unserer älteren großen Schwester, der Deutschen Bunsen-Gesellschaft: Herrn Prof. Dr. Fricke. Ich möchte ferner herzlich begrüßen Herrn Dr. Fischer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Dr. Wiegel von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, letzterer den Mitgliedern unserer Gesellschaft wohlbekannt nicht nur als langjähriges Mitglied, sondern auch als Inhaber eines Preises unserer Gesellschaft. Ich bitte um Entschuldigung, falls ich den einen oder anderen unter den Vertretern befreundeter Organisationen besonders zu nennen vergessen haben sollte.

Wir danken unseren Ehrengästen für ihr Erscheinen. Wir Kolloidforscher wollen uns bemühen, ihnen zu zeigen, daß die Kolloidforschung mit in der äußersten Front der modernen physi-

kalisch-chemischen Naturforschung steht. Nur zwei Persönlichkeiten möchte ich noch besonders begrüßen. Nicht nur Gruß, sondern auch Dank schulden wir unserem Hausherrn, Herrn Prof. Dr. Simon, der unserer Gesellschaft nun schon zum zweiten Male sein Institut und seinen Hörsaal zur Verfügung gestellt hat, und der uns auch sonst wiederum auf das freundlichste mit Rat und Tat bei den Vorbereitungen der Versammlung geholfen hat (lebhafter Beifall). Sodann haben wir aber die Freude, unter uns noch einen besonderen Ehrengast zu sehen. Die Kolloid-Gesellschaft hat seit ihrem Bestehen nur 2 Ehrenmitglieder ernannt: Professor Svedberg in Upsala und Professor Alfred Lottermoser in Dresden. Bitte stehe auf, lieber Freund Lottermoser und drehe dich herum, damit dich die Versammlung sehen und begrüßen kann (lebhafter Beifall).

Dem Charakter einer Arbeitstagung entsprechend verzichte ich auf die übliche Schilderung der Schicksale unserer Gesellschaft seit unserer letzten Versammlung. Dafür wird nach dem Kriege Zeit sein. Nur eine Pflicht wollen wir nicht versäumen: Zwei Mitglieder unserer Gesellschaft sind auf dem Felde der Ehre gefallen. (Die Versammlung erhebt sich.) Es fielen für Führer und Volk:

Regierungsrat Dr. S. Erk,
Apotheker Dieter Schmaltz.

In stolzer Trauer dürfen wir diese zwei Männer nunmehr auch zu unseren Toten zählen. Danke.

Daß im übrigen unsere Gesellschaft auch diese letzten schweren Jahre sehr gut überstanden hat, daß sie und ihre Bestrebungen leben — nun, das sehen Sie ja selbst an diesem überfüllten Hörsaal. Ihre Mitgliederzahl ist auch noch heute trotz ziemlich radikaler Streichungen, die wir vornehmen mußten, wenig unter Tausend, und auch ihre Finanzen sind dank der unermüdlichen Sorge unseres verehrten Schatzmeisters, Herrn Dr. Theodor Steinkopff, in ausgezeichneter Verfassung. Daß es auch unserem Vereinsorgan, der Kolloid-Zeitschrift, gut, ja in diesen schweren Zeiten sogar sehr gut geht, werden Sie jeden Monat selbst haben feststellen können. Über einige Punkte, welche die offizielle Anerkennung unserer Wissenschaft betreffen, hoffe ich Ihnen am Schlusse unserer Versammlung noch kurz berichten zu können.

Wir wollen vielmehr gleich an die Arbeit gehen, zumal unser Arbeitspensum außerordentlich groß ist. Zu diesem Zwecke gestatten Sie mir einige einführende Worte zum Hauptthema unserer Verhandlungen.

Allgemeines über Strukturen kolloider Systeme.

Der Begriff „Struktur" ist im Falle seiner Anwendung auf kolloide Systeme ein sehr allgemeiner Begriff, ja er ist hier von noch größerer Mannigfaltigkeit als im Falle typischer molekularer Zerteilungen. Von zwei Seiten aus können wir den Begriff „Struktur" in unserem Falle definieren.

Wir verstehen unter Strukturen die räumlich (und zeitlich) sich wiederholenden, also charakteristischen und gesetzmäßigen Diskontinuitäten z. B. der Masse oder auch sonstiger physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie etwa des Ordnungsgrades, in kolloiden Systemen.

Von der anderen, anschaulicheren Seite kommend, können wir auch definieren: Unter Strukturen verstehen wir den Aufbau kolloider Systeme aus Bauelementen von verschiedener, aber für jedes System wieder charakteristischer Größe, Form, Ordnung und Raumerfüllung. Letztere drei Variablen sind in der Regel nicht unabhängig voneinander.

Innerhalb dieses allgemeinen Rahmens können wir verschiedene, insbesondere folgende große Klassen von Strukturarten unterscheiden:

1. statische und statistisch-kinetische Strukturen. Man denke an die Strukturen fester Gele und an die Flüssigkeitsstrukturen, über die wir ja von Herrn Stuart einen zusammenfassenden Bericht hören werden. Hinzu kommen noch oszillatorische Strukturen, wie wir sie ultramikroskopisch an flimmernden Gelen sehen, und wie ich sie Ihnen an einem von Dr. Michel in den Zeisswerken aufgenommenen Film im Laufe der Tagung zeigen kann, oder auch die oszillatorischen Strukturen, wie wir sie als Molekularschwingungen für den Raman-Effekt verantwortlich machen. Herr Simon wird uns hierüber berichten.

2. Strukturen verschiedener Größenordnung. Beginnend mit elektronistischen und Atomstrukturen haben wir molekulare und übermolekulare Strukturen, Mononen, Polyonen, Kleinmizellen, Großmizellen, primäre, sekundäre und Strukturen noch höherer Ordnung, die wir etwa wie die Metallforscher zweckmäßig Texturen, vielleicht sogar Architekturen nennen können. Man denke an den Aufbau einer realen Zellulosefaser oder sonstiger biogener Xerogele oder auch an polydisperse Sole mit einem ganzen Spektrum von Strukturelementen verschiedener Größenordnung, ein Spektrum, das sich zuweilen schon unter dem Einfluß von Konzentration und Temperatur ändert. Man denke an Seifensole.

3. Strukturen verschiedener Form. Daß die Form zunächst der Bauelemente kolloider Teilchen nur in manchen Fällen annähernd isodimensional, im Grenzfall auch kugelig ist, daß vielmehr der allgemeinere Fall das anisodimensionale Teilchen ist, wissen wir Kolloidchemiker schon lange. Vor mehr als 40 Jahren (1899) wiesen H. Ambronn und R. Zsigmondy die Stäbchen- oder Blättchenform des in Gelatine eingebetteten kolloiden Goldes, also unseres klassischen Falles, nach, und vor mehr als 20 Jahren (1929) gab Herr Thiessen sogar ein besonderes Rezept zur Herstellung von Solen mit solchen Teilchen (Zitratmethode). 1910 beschrieb Siedentopf die spirillenförmigen Ultramikronen des Benzopurpurins, 1912 publizierten Zsigmondy und Bachmann ihre klassischen Beobachtungen über die ultramikroskopischen Fadenkristalle der Seifen. Fadenförmige Strukturelemente z. B. sind also für uns Kolloidchemiker bestimmt keine Entdeckung aus den letzten 15 Jahren, und Vernüpfungen z. B. von fadenförmigen Kautschukmolekülen durch Schwefelbrücken wurden schon 1909 von C. O. Weber zum Verständnis der Vulkanisation vorgeschlagen.

Neben der variierenden Gestalt der Einzelteilchen haben wir die mannigfaltigen Formen ihrer Aggregate, ihrer Texturen und Architekturen, wie sie namentlich bei der Gelbildung in Perlschnüren, Fäden, Fasern, Filzen, Netzen und Gerüsten verschiedenen Ordnungsgrades auftreten und hier von wesentlicher Bedeutung z. B. für die physikalischen Eigenschaften der Gele sind. Es gibt ferner offene[1]) und geschlossene Strukturen (etwa Kieselsäuregel und Gele mit Wabenstruktur) usw.[2]). Herr Manegold wird uns hier weiter belehren.

4. Strukturen verschiedenen Ordnungsgrades. Bei Gelen haben wir alle Übergänge von völlig ungeordnetem Zustand bis zu Strukturen höchsten Ordnungsgrades, also Kristallen, dazwischen aber auch die von den Herren Hedvall, Fricke, Hüttig u. a. so schön herausgearbeiteten Störstrukturen der verschiedensten Art[3]).

[1]) Auch solche „offene" Strukturen sind schon lange bekannt; vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 266 (1931); daselbst ältere Arbeiten. In neuerer Zeit hat bekanntlich Frey-Wyssling die Bedeutung dieser Strukturart wieder hervorgehoben.

[2]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928); **55**, 266 (1931).

[3]) Vgl. z. B. R. Fricke, Z. Elektrochem. **44**, 291 (1938) oder die Diskussionstagung der Bunsen-Gesellschaft: Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Systemen; Z. Elektrochem. **45**, 1, 126 usw. (1939).

Aber auch bei flüssigen kolloiden Systemen zeigen z. B. die Seifensole je nach Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel, Zusätzen usw. bekanntlich Strukturelemente von sehr verschiedenen Ordnungsgraden bis hinauf zu typischen Kriställchen.

Neben dem Ordnungsgrad des Einzelteilchens ist der Ordnungsgrad seiner Aggregate, also der Ordnungsgrad der Sekundärstrukturen oder Texturen zu unterscheiden. Je nach Art und Vollständigkeit dieser Ordnung variiert auch die Raumerfüllung des Systems durch den kolloiden Anteil. Man denke an die große Zahl von Strukturarten mit verschiedener Raumerfüllung, die sich nach den Arbeiten von Herrn Manegold allein schon für den Fall der Kugelpackungen ergeben.

Auch hiermit sind die Mannigfaltigkeiten der Strukturarten noch nicht erschöpft. Man kann z. B. auf die verschiedene Intensität und Spezifität der Kräfte hinweisen, welche die Strukturelemente selbst zusammenhalten sowie ihre sekundären Strukturen aufbauen. Neben den primären Affinitäten oder Hauptvalenzen, welche die primären Strukturbestandteile eines Eukolloids z. B. einer Zellulosefaser aufbauen, haben wir beim Aufbau der Sekundärstrukturen oder Texturen auch noch schwächere und weniger spezifische strukturbildende Kräfte zu berücksichtigen.

Um nun ein gegebenes kolloides System einigermaßen beschreiben und verstehen zu können, müssen wir prinzipiell möglichst alle diese Arten von Strukturen berücksichtigen. Die Aufgaben und die Gesichtspunkte des Kolloidchemikers sind also erheblich vielseitiger als z. B. diejenigen eines organischen Chemikers, der sich auf das Studium des Moleküls des betr. Stoffes allein beschränkt. Die Strukturlehre kolloider Systeme erschöpft sich nicht etwa mit der Strukturchemie kolloider Systeme, die es natürlich ebenfalls gibt, sondern sie enthält wesentlich mehr. Die Strukturlehre kolloider Systeme enthält z. B. auch das ganze Gebiet der Struktur-Physik, und zwar nicht nur die Physik der Moleküle, sondern auch die der Massen und — was besonders hervorgehoben werden muß — die Physik der Zwischenzustände zwischen Molekülen und Massen, also der kolloiden Zerteilungen. Es ist für den Kolloidchemiker auch nicht möglich, sich z. B. nur für das Verhalten kolloider Stoffe bei größter Verdünnung ihrer Lösungen zu interessieren. Täte er das, so würde er bewußt auf die Erforschung von Eigenschaften verzichten, die von wesentlicher Bedeutung sind nicht nur vom Standpunkt

der wissenschaftlichen Kolloidchemie, sondern meist auch vom Standpunkt der Technik. Denken wir etwa an die Eigenschaften der festen synthetischen Werkstoffe.

Der Querschnitt, den wir diesmal bei unseren Verhandlungen durch die Kolloidchemie hindurch legen wollen, ist also ein ungewöhnlich breiter. Ja bei der Mittelstellung, die kolloide Zerteilungen unter den anderen Zerteilungen einnehmen, werden wir auch mit Vergnügen wie mit Belehrung Vorträge hören über Strukturen sog. ,,homogener" Flüssigkeiten, über den Raman-Effekt usw. Der Querschnitt, den wir hier untersuchen wollen, ist indessen durchaus nicht ein oberflächlicher. Im Gegenteil. Kein Geringerer als Richard Zsigmondy brachte in der letzten Auflage seines Lehrbuches gleich als zweites umfangreiches Kapitel ein solches mit dem Titel ,,Strukturlehre", um die Wichtigkeit des ,,Aufbaues" kolloider Systeme hervorzuheben. Für den Chemiker, besonders für den Organiker ist ja der Begriff ,,Struktur" seit langem fast der Zentralbegriff seiner Forschung, wobei er freilich meist in der Strukturerforschung des Einzelmoleküls seine Hauptaufgabe sucht. Wie schon gesagt, haben wir Kolloidchemiker es nicht so bequem. Für uns bedeutet ,,Struktur" wesentlich mehr. Für uns genügt nicht nur die Kenntnis des Baues des primären Bauelementes, ebensowenig, wie sich übrigens der Organiker nur mit einer Elementaranalyse seiner zu untersuchenden Verbindung begnügen würde. Ich denke, die Zeit, da man meinte, daß eine Erscheinung um so klarer würde, je kleiner die körperlichen oder gedanklichen Elemente sind, in der sie zerlegt wird, ist endgültig vorbei. Es nützt uns wirklich nicht sehr viel zu wissen, daß ein Zellulosefaden ebenso wie wir selbst oder auch wie ein Ziegelstein letzten Endes aus Elektronen, Positronen und Neutronen aufgebaut ist, und zwar aus denselben Elektronen usw. Auch die Erkenntnis, daß wir es beim Zellulosefaden chemisch mit verketteten Glukoseresten zu tun haben, erschöpft, sagen wir, unsere Wißbegierde durchaus nicht, worin ich mich also z. B. mit den Herren Lieser und Kratky, desgleichen mit Herrn Küntzel und anderen Fachgenossen in Übereinstimmung befinde. Hören wir, was z. B. ein Physiker zu diesen Fragen sagt. M. Planck sagt:

,,Die neuere Physik — — hat uns gelehrt, daß man dem Wesen eines Gebildes nicht auf die Spur kommt, wenn man es (nur) immer weiter in seine Bestandteile zerlegt und dann jeden Bestandteil einzeln studiert, da bei einem solchen Verfahren oft wesentliche Eigenschaften des Gebildes verloren gehen. Man muß vielmehr stets auch das Ganze betrachten und auf den Zusammenhang der einzelnen Teile achten. Stets ist das Ganze noch etwas anderes als die Summe der einzelnen Teile"[4]).

In diesem Sinne wollen wir bei den folgenden Vorträgen den überatomaren und übermolekularen Strukturen in aller ihrer Mannigfaltigkeit, desgleichen den sekundären, schwächeren Kräften, die diese Strukturen höherer Ordnung aufbauen, nicht weniger Aufmerksamkeit schenken als den primären Bauelementen und den sie aufbauenden Kräften. In weit höherem Maße als in der normalen Chemie und physikalischen Chemie der Zerteilungen von molekularen Dimensionen brauchen wir Kolloidchemiker auch diese sekundären Strukturen und Kräfte, um unsere Erscheinungen verstehen und beherrschen zu lernen.

Das Hauptthema unserer Verhandlungen ist so umfangreich, daß wir es auch mit den ca. 26 angemeldeten Vorträgen bei weitem nicht erschöpfen können. Aber es ist ja nur schön, wenn wir beim Auseinandergehen das Gefühl haben, daß noch vieles auf diesem Gebiete zu hören und zu sagen gewesen wäre, und daß die kolloidchemische Betrachtung dieser Fragen so reich und fruchtbar ist wie je zuvor.

1. Vortrag des Herrn D. Beischer-Straßburg: Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Fricke, F. Müller-Dresden, Wiegel, Ostwald, Beischer.

2. Vortrag des Herrn W. J. Schmidt-Gießen: Ermittelung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Weber, Fricke, Friebe, F. H. Müller-Leipzig, Stuart, Kratky, Hermans, Schmidt.

3. Vortrag des Herrn H. A. Stuart-Dresden: Molekulare Struktur von Flüssigkeiten (mit Filmvorführung).

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Pongratz, Falkenhagen, Kratky, Wöhlisch, Seelich, Ostwald, Stuart.

4. Vortrag des Herrn H. A. Stuart-Dresden: Bestimmung der Größe, Form und Anisotropie von submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung.

[4]) M. Planck, Die Physik im Kampf um die Weltanschauung, 2. Auflage, S. 28.

5. Vortrag des Herrn A. Simon-Dresden: Über Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe (mit Filmvorführung).

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Pongratz, Lepsius, Jenckel, Kohlschütter, Simon.

Schluß der Sitzung: 13.30 Uhr.

Anwesend: etwa 350 Personen.

Gemeinsames Mittagessen der Teilnehmer im Studentenhaus (gegenüber dem Tagungsinstitut).

2. Sitzung

am Freitag, den 20. Juni 1941, im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. Beginn 14.45 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vorführung eines Films des Herrn Th. Rummel-Berlin-Siemensstadt: Über Oberflächenerscheinungen bei Entladungsvorgängen.

2. Vortrag des Herrn E. Manegold-Dresden: Zur Systematik der Gelstrukturen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Hüttig und Ostwald.

3. Vortrag des Herrn R. Fricke-Stuttgart: Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Müller-Dresden, Heß, Brill, Kordes, Hüttig, Kohlschütter, Jenckel, Fricke.

Es findet eine kurze Kaffeepause statt.

4. Vortrag des Herrn G. F. Hüttig-Prag: Die Struktur von gefritteten Pulvern.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Fricke, Ostwald, Heß, Sachse, Hüttig.

5. Vortrag des Herrn U. Hofmann-Rostock: Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffs.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Heß, Brill, Fricke, Hüttig, Kohlschütter, Hofmann.

6. Vortrag des Herrn H. W. Kohlschütter-Darmstadt: Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und Hydroxyden 3-wertiger Metalle.

Schluß der Sitzung: 18.53 Uhr.

Anwesend: etwa 300 Personen.

Zwangloses Zusammensein

der Tagungsteilnehmer im Italienischen Dörfchen, Adolf-Hitler-Platz 3, am Freitag, den 20. Juni 1941, 20.30 Uhr. Es erschienen etwa 150 Personen.

3. Sitzung

am Sonnabend, 21. Juni 1941, im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. Beginn: 8.33 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vortrag des Herrn E. Wöhlisch-Würzburg: Morphologie und Mechanik der Muskelfaser.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Weber, Richter-Ankara, Brill, Ostwald, Wöhlisch.

2. Vortrag des Herrn H. H. Weber-Königsberg: Elastische Nachwirkungen am Skelettmuskel und kinetische Elastizität.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Philippoff und Jenckel.

3. Vortrag des Herrn A. Küntzel-Darmstadt: Die Struktur der Kollagenfaser (mit Filmvorführung).

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Brill, Wöhlisch, Ostwald, Heß, Richter-Ankara, Schmidt-Gießen, Wöhlisch, Küntzel.

4. Vortrag des Herrn E. Elöd-Karlsruhe: Die Struktur der Wollfaser.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schiebold und Richter-Ankara.

Herr Ostwald bittet um Angabe von Feldpostanschriften, an die das Versammlungsheft geschickt werden soll (siehe hierzu Bericht über die Vorstandssitzung).

5. Vortrag des Herrn J. Stauff-Frankfurt/Main: Struktur von Seifensolen.

6. Vortrag des Herrn H. Kiessig-Berlin-Dahlem: Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen.

7. Vortrag des Herrn W. Philippoff-Berlin-Dahlem: Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur.

An der Aussprache zu den voranstehenden drei Vorträgen beteiligen sich die Herren Heß, Kiessig, Steurer, Philippoff, Stauff.

Schluß der Sitzung 13.00 Uhr.

Anwesend: etwa 300 Personen.

Gemeinsames Mittagessen der Teilnehmer im Studentenhaus (gegenüber dem Tagungsinstitut).

4. Sitzung

am Sonnabend, 21. Juni 1941, im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. Beginn: 14.15 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vorführung eines Films des Herrn Wo. Ostwald-Leipzig über Brown'sche Bewegung.

2. Vortrag des Herrn O. Kratky-Berlin-Dahlem: Die übermolekulare Struktur der Zellulose.

3. Vortrag des Herrn P. H. Hermans-Ginneken: Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele.

An der Aussprache zu den voranstehenden zwei Vorträgen beteiligen sich die Herren Weltzien, Ostwald, Heß, Kratky, Hermans.

4. Vortrag des Herrn E. Steurer-Berlin-Dahlem: Der Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zelluloselösungen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Kratky, Ostwald, Frl. Holzapfel, Samec, Seelich, Heß, Steurer.

5. Vortrag des Herrn F. H. Müller-Leipzig: Die Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Kratky, Jenckel, Müller.

Es findet eine kurze Kaffeepause statt.

6. Vortrag des Herrn H. Ullrich-Müncheberg: Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schmidt-Gießen, Gudjons, Frl. Holzapfel, Pfeiffer, Ullrich.

7. Vortrag des Herrn H. H. Pfeiffer-Bremen: Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas.

8. Vortrag des Herrn F.-V. von Hahn-Hamburg: Über einen Alterungseffekt bei Hühnereiweiß.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Ullrich, Philippoff, Samec, von Hahn.

Herr Ostwald schließt die Versammlung mit folgenden Worten:

Schlußworte.

M. D. u. H.: Darf ich noch einige Schlußworte sprechen: Ich denke, wir können wohl sagen, daß wir eine Arbeitstagung hinter uns haben. Vermutlich habe nicht nur ich die Meinung, daß wir auch eine Woche lang hätten tagen können, ohne die Strukturfragen kolloider Systeme erschöpft zu haben. Vorläufig sind wir einmal erschöpft. Aber bei aller augenblicklichen Ermüdung sind wir wohl alle der Meinung, daß die Arbeit lohnend war. Jeder hat gelernt und viele Fragen verstehen wir jetzt besser.

Im Namen der Zuhörer danke ich nochmals den Rednern für ihre Belehrung, im Namen der Redner aber auch den Zuhörern. Wir alle danken nochmals dem Hausherrn, Herrn Simon, für seine Gastfreundschaft.

Die Betrachtungsweise der Kolloidforschung, eines Zweiges der physikalischen Chemie, steht nicht etwa im Gegensatz zu anderen Betrachtungsweisen kolloider Systeme, z. B. der chemischen. Die Kolloidforschung ist nur, ich möchte sagen: materialgerechter als einige andere Betrachtungsweisen. Sie beschränkt sich nicht freiwillig auf nur die eine oder die andere Seite der Erscheinungen, und vernachlässigt damit bewußt oder unbewußt die anderen Seiten. Sie stellt die Erscheinung, das kolloide System, in den Mittelpunkt und versucht, die Erscheinung möglichst von allen Seiten aus zu beleuchten und aufzuklären. Das „Spezifische" der kolloidchemischen Betrachtungsweise ist in der Tat ihre „Allgemeinheit", ihre ausgesprochen synthetische Ausrichtung. Jede Wissenschaft, von der Mathematik bis zur analytischen Chemie, von der Medizin bis zur Pflanzenphysiologie, die ihr dabei hilft, wird von der Kolloidforschung nicht nur freudig begrüßt, sondern ist auch in der Lage, die Kolloidforschung zu fördern. Wir hörten den Physiker über Kunststoffe, den Zoologen über Doppelbrechung, den Physiologen über kinetische Molekulartheorie. Allen diesen Forschungsberichten gemeinsam waren die Objekte, die kolloiden Systeme, deren ungeheure Mannigfaltigkeit das sammelnde Prinzip ist. Das „Wesen dieser Gebilde", um nochmals mit Planck zu reden, kann nur durch eine solche synthetische Betrachtungsweise, durch eine Beleuchtung von möglichst allen Seiten aus, erfaßt werden.

Wir dürfen heute auch sagen, daß der Wert unserer Wissenschaft auch von offizieller Seite immer mehr anerkannt wird. Gewiß, noch immer haben wir Kolloidchemiker mancherlei Wünsche. Aber kein Geringerer als der Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Ministerialdirektor im Reichsministerium für Wissenschaft, Prof. Dr. Mentzel, sprach in einer Festrede vergangenes Jahr folgende Sätze:

„Das Gesicht der Entwicklung der allgemeinen Chemie nach dem Weltkrieg wurde schließlich maßgeblich bestimmt durch die Entwicklung und den Ausbau der Kolloidforschung. Ihre Erkenntnisse beeinflußten grundlegend die Herstellung und Verarbeitung von Textilien, keramischen Stoffen und Zementen sowie die Schaffung von Verfahren zur Aufbereitung und Trennung der Rohstoffe aus armen Lagerstätten usw." Und später heißt es in dieser Rede von „dem gewaltigen Aufschwung, den die moderne Kolloid-

forschung gerade in den letzten Jahren genommen hat".

Die Kolloid-Gesellschaft dankt Herrn Prof. Dr. Mentzel aufrichtig für diese anerkennenden und aufmunternden Worte, desgleichen dem Leiter der Fachgliederung Chemie im Reichsforschungsrat, Herrn Prof. Dr. Thiessen, der uns ebenfalls wiederholt mit Rat und Tat unterstützt hat. Ich hoffe übrigens, Ihnen auf der nächsten Kolloid-Tagung über einen weiteren wichtigen Schritt in der offiziellen Anerkennung unserer Wissenschaft berichten zu können.

Auch im befreundeten Ausland macht die offizielle Anerkennung unserer Wissenschaft Fortschritte. So hat Ungarn als vierte europäische Nation zum ersten Male ein planmäßiges Extraordinariat für chemische Technologie und Kolloidchemie in Budapest geschaffen, ein Schritt, zu dem die Kolloid-Gesellschaft die befreundete Nation herzlich beglückwünscht (Beifall). Inhaber dieses Lehrstuhls ist Prof. von Buzágh, jedem Kolloidchemiker bekannt nicht nur durch seine Veröffentlichungen, sondern auch ein langjähriges Mitglied unserer Gesellschaft und wiederholt Vortragender auf unseren Versammlungen.

Unsere nächste Versammlung hoffen wir im nächsten Jahre abhalten zu können, und zwar in Leipzig. 1942 haben wir nämlich Geburtstag. Vor 20 Jahren wurde die Gesellschaft in Leipzig gegründet, und es liegt nahe, daß wir diesen Tag am Geburtsort unserer Gesellschaft — und hoffentlich im Frieden — verbringen wollen.

Zusammenfassend: Freuen wir uns, daß wir zu den Vertretern einer neuen Wissenschaft gehören, die ihre schwersten Kämpfe wohl schon hinter sich hat, die aber noch immer wach bleiben muß und die noch nicht zu einer zwar behaglichen, aber doch nicht mehr so interessanten „Zunft" geworden ist. Wir sind ja noch jung und lieben daher noch etwas Aufregung. Es lebe unsere lebendige Kolloidforschung! Auf Wiedersehen in Leipzig!

Die Versammlung ist geschlossen.

Herr Simon dankt dem Vorsitzenden für seine Mühewaltung bei der Vorbereitung und Durchführung der Tagung.

Schluß der Sitzung: 17.54 Uhr.

Anwesend: etwa 150 Personen.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. P. A. Thießen).

Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme.

Von D. Beischer (Straßburg). (Eingegangen am 17. Juli 1941)

Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie als Hilfsmittel der Strukturforschung.

Das Ziel einer vollständigen Strukturbestimmung von kolloiden Systemen ist ein doppeltes. Es muß einmal die Größe und Gestalt der Primärteilchen und zum anderen ihre gegenseitige räumliche Zusammenlagerung zu Sekundärteilchen, d. h. kolloiden Aggregaten bestimmt werden. Da das Lichtmikroskop keinen direkten Einblick in kolloide Dimensionen gibt, können wir seit der Begründung der Dispersoidanalyse ein zähes Bemühen aller Kolloidforscher feststellen, aus dem mechanischen und energetischen Verhalten kolloider Systeme auf indirektem Wege Schlüsse auf die Größe und Anordnung ihrer Bauelemente zu ziehen. Vielen klassischen Untersuchungsmethoden ist dabei gemeinsam, daß sie nur Summenergebnisse liefern, und man daher nur einen Einblick in die mittlere Primärteilchengröße oder die durchschnittliche Orientierung der Teilchen beim Zusammenbau zu Aggregaten bekommt, wobei diese beiden interessierenden Meßgrößen meist nicht einmal aus einem Meßverfahren gleichzeitig entnommen werden können.

Die Anwendung von Elektronen in den neueren Verfahren der Elektronenbeugung und besonders in der Form der Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen[1]) hat der Strukturbestimmung neue Wege gewiesen.

Es scheint dabei besonders die Elektronenmikroskopie für die Zukunft in vielen Fällen eine wesentliche Erleichterung und Beschleunigung der Dispersoidanalyse zu ermöglichen. Es muß jedoch gleich zu Beginn der Anwendung der Methode vor einer Überschätzung der Leistung dieses neuen Verfahrens gewarnt werden, da, nach

[1]) B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).

Erfahrung bei anderen methodischen Fortschritten, zu weit gespannte Hoffnungen die Entwicklung neuer Verfahren leicht gefährden können. Bei Außerachtlassung der Beschränkungen und Grenzen neuer Methoden können bei ihrer Anwendung Enttäuschungen auftreten, die auf die Weiterentwicklung hemmend wirken. Ich möchte daher in dieser Zusammenstellung neben den nachgewiesenen großen Leistungen hauptsächlich die Beschränkungen zeigen, denen die Anwendung der elektronenoptischen Verfahren auf die Kolloidchemie gegenwärtig noch unterliegen.

Die bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Materie auftretenden Erscheinungen können heute in zwei verschiedenen Verfahren zur Strukturbestimmung der Materie herangezogen werden. Es besteht die Möglichkeit, einmal direkt das Elektronenbeugungsbild aufzufangen und auszuwerten. Dabei kann man in manchen Fällen aus der Lage der Interferenzen Aufschlüsse über die Orientierung der Kristallite erhalten. Aus einer Verbreiterung der Interferenzen können Schlüsse auf die Größe der Primärkristallite gezogen werden. Diese letztere Methode lehnt sich eng an die von Scherrer, v. Laue, Bragg und Brill angegebenen und ausgearbeiteten Verfahren zur Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe von Röntgenstrahlen an. Man kann aber auch die gebeugten Strahlen durch Elektronenlinsen (elektrische oder magnetische), die nach dem Präparat angeordnet sind, wieder zusammenfassen und bekommt durch Interferenz in gleicher Weise, wie dies Abbe für das Lichtmikroskop abgeleitet hat, eine Abbildung des von Elektronen bestrahlten Gegenstandes. Bei der kleinen Wellenlänge der zur Abbildung verwandten schnellen Elektronen ist, nach Übertragung von Ansätzen von Abbe für das Lichtmikroskop, in den Elektronenbildern eine hohe Auflösung zu erwarten, deren experimentelle Verwirklichung eine direkte Abbildung kolloider Strukturen möglich macht.

Neuere Verfahren der Elektronenbeugung.

Das Zustandekommen und die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder für Teilchengrößenbestimmungen wurde schon auf der 1934 stattgefundenen Tagung der Kolloidgesellschaft von Schiebold und durch Brill eingehend erörtert. Das Prinzip ist in erster Annäherung dasselbe wie bei der Auswertung von Röntgendiagrammen zu demselben Zweck. Das Verfahren wurde jedoch in den letzten Jahren nur sehr wenig angewandt. Das kann einmal durch die verhältnismäßig geringe Verbreitung der Apparaturen und zum anderen durch bestimmte Schwierigkeiten bei der Auswertung der Diagramme bedingt sein. Ich habe früher[2]) darauf hingewiesen, daß die experimentelle Bestimmung der Bezugsbreite der Interferenzen, die als Grundlage für die Berechnung der Verbreiterung dient, große Schwierigkeiten macht. Inzwischen haben Schoon und Haul[3]) gezeigt, daß ein von Jones für Röntgenstrahlen ausgearbeitetes Verfahren mit Vorteil auch für die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder herangezogen werden kann. Jones berechnet die Teilchengröße eines unbekannten Präparats aus der Halbwertsbreite der untersuchten Substanz, wobei er als Bezugshalbwertsbreite diejenige einer beigemischten Vergleichssubstanz nimmt, die keine Teilchengrößenverbreiterung zeigt. Schoon und Haul konnten auf dieser Grundlage sehr schöne Vergleiche mit den Ergebnissen der Röntgenmethode durchführen und zeigen, daß für sehr kleine Kristallite (Größenordnung 20 Å) die Elektronenbeugungsmethode mit besonderem Vorteil gegenüber der Röntgenmethode zur Teilchengrößenbestimmung angewandt werden kann.

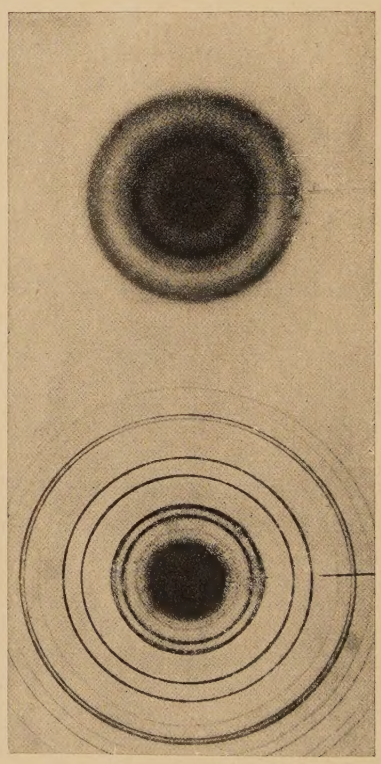


Fig. 1. Elektronenbeugungsaufnahmen zur Kristallitgrößenbestimmung. γ-Fe_2O_3 (oberes Bild). Au-Folie als Bezugssystem (unteres Bild). (Nach Schoon und Haul.)

[2]) D. Beischer, Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938).
[3]) Th. Schoon und R. Haul, Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 109 (1939).

Fig. 1 zeigt im Prinzip die Aufnahmetechnik mit der Apparatur von Thiessen und Schoon, in der das Elektronenbündel leicht von der zu untersuchenden Substanz (z. B. γ-Fe_2O_3) auf die Bezugssubstanz (z. B. Au) umgeklappt werden kann. In diesem Zusammenhang sei auch nochmals darauf hingewiesen, daß Elektronenbeugungsbilder in wesentlich kürzerer Zeit aufgenommen werden können, als dies für Röntgenbilder möglich ist.

Außer dieser Verbesserung der Auswertungstechnik hat diese Forschungsrichtung durch den Ausbau der Elektronenmikroskopie Anregungen erhalten. Es wurden in letzter Zeit hauptsächlich Verfahren zur Aufnahme von Feinstrahlbeugungsdiagrammen ausgearbeitet. Durch die Anwendung eines sehr feinen Elektronenstrahles ist die Möglichkeit gegeben, sehr kleine Bezirke des Präparats auf ihre kristallinen Eigenschaften zu untersuchen und damit in manchen Fällen Aufschluß über die Lage und Größe der Primärkristallite zu bekommen. Von Boersch[4]) wurde das Präparat durch einen mit Hilfe einer sehr feinen Blende (5—10 μ; in den üblichen Geräten 0,1 mm) hergestellten Elektronenstrahl beleuchtet. Es werden in diesem Fall durch den Feinstrahl nur wenige oder unter Umständen nur ein einziger Kristallit getroffen. Man erhält in den meisten Fällen, gegenüber Aufnahmen mit breiten Elektronenstrahlenbündeln, bei denen als Beugungsbilder Debye-Scherrer-Ringe auftreten, Einzelinterferenzpunkte und teilweise Einkristalldiagramme. Fig. 2 zeigt in der Gegenüberstellung von Beugungsaufnahmen mit verschiedener Primärstrahlbreite die Ausbildung der Interferenzerscheinung für Goldfolie und Ammonchlorid als Beispiel. Da durch geeignete Konstanthaltungsvorrichtungen auch längere Belichtungszeiten angewandt werden können, ist wahrscheinlich die Möglichkeit gegeben, auch noch mit feineren Elektronenstrahlenbündeln zu arbeiten. Bei Kenntnis des Kristallsystems kann man aus den Beugungsbildern von Einkristallen durch Abtasten des Präparats prinzipiell die Lage der Primärkristallite und aus der Verbreiterung der Einzelinterferenzen auch ihre Ausdehnung in den einzelnen Dimensionen bestimmen. Diese Möglichkeiten seien hier in Vorschlag gebracht. Boersch hat seine Bilder in dieser Richtung nicht ausgewertet. Nach Angaben dieses Autors ergeben sich bei der Aufnahme von Feinstrahldiagrammen noch verschiedene weitere interessante Beobachtungen, die jedoch hier nicht wiedergegeben werden können.

[4]) H. Boersch, Z. Physik **116**, 469 (1940).

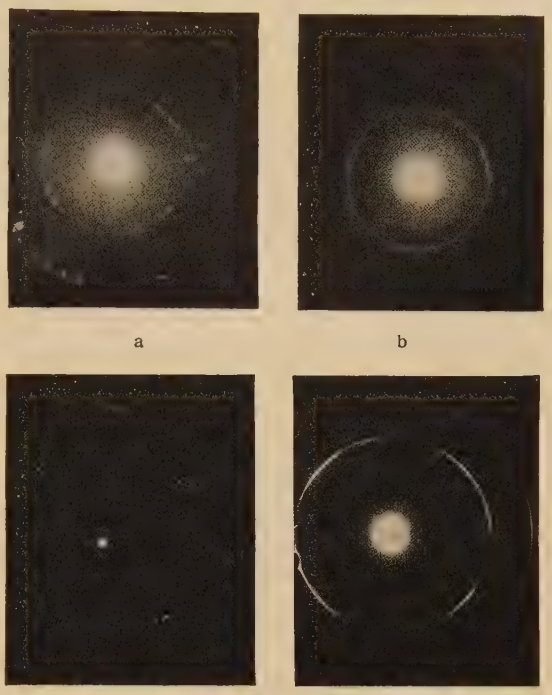


Fig. 2. Gegenüberstellung von Beugungsaufnahmen mit verschiedener Primärstrahlbreite (nach Boersch). a) und b) NH_4Cl auf Zaponfolie; c) und d) Goldfolie; a) und c) Blendendurchmesser 0,005 mm; b) und d) Blendendurchmesser 0,1 mm.

Durch v. Ardenne[5]) wird ebenfalls eine Methode zur Herstellung von Feinstrahlbeugungsdiagrammen angegeben. Er bildet, in einer Kombination eines magnetischen Elektronenübermikroskops mit einer Feinstrahl-Elektronenbeugungseinrichtung, das Präparat zunächst übermikroskopisch ab und kann dann durch Einschalten einer Zusatzkondensorlinse den beleuchtenden Strahl zu einer etwa 1 μ feinen Sonde zusammenziehen, die auf einen beliebigen, im Elektronenbild interessierenden Ort, gerichtet werden kann. Durch Abschaltung des Objektivs kann von dem durch den Feinstrahl getroffenen Bezirk ein Elektronenbild aufgenommen werden. Es besteht also hier prinzipiell die Möglichkeit, zunächst die Lage der Kristallite aus dem übermikroskopischen Bild, unter Umständen mit Zuhilfenahme des Stereobildverfahrens, festzustellen und

[5]) M. v. Ardenne, Z. Physik **117**, 515 (1941); vgl. dazu die bereits früher angegebenen Kombinationen von Übermikroskopie und Elektronenbeugung bei: B. v. Borries und E. Ruska, Z. Physik **83**, 187 (1933); H. O'Daniel und O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 628 (1940); E. Ruska, Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen im Übermikroskop. Wiss. Veröff. aus den Siemens-Werken. Werkstoff-Sonderheft **1940**.

Fig. 3. Elektronenaufnahme (Übersichtsbild) von Zinkweiß auf Kollodiumfolie mit Größenangabe der Durchtrittsfläche einer Feinstrahl-Elektronensonde. (Nach von Ardenne.)

danach ihre kristallinen Eigenschaften durch Aufnahme eines Feinstrahlinterferenzdiagrammes zu untersuchen. In Fig. 3 ist durch den Kreis der Bezirk von 1 μ Durchmesser gezeigt, von dem z. B. ein Elektronenbeugungsdiagramm aufgenommen werden kann.

Wenn auch diese beiden zuletzt erwähnten Verfahren prinzipiell eine Messung der Lage und Größe von Einzelkristalliten zulassen, so muß man doch immer bedenken, daß die Auswertung der Diagramme mit einem großen Zeit- und Rechenaufwand verbunden ist. Sie stellen jedoch zweifellos in manchen Fällen einen Fortschritt gegenüber den bisher üblichen Elektronenbeugungsverfahren dar, bei denen aus den Debye-Scherrer-Ringen nur die mittlere Teilchengröße und keine Schlüsse auf die Ausmaße von Einzelkristalliten gezogen werden konnten. Außerdem ergibt sich bei den Feinstrahlmethoden auch noch die Möglichkeit, einzelne amorphe Bereiche in einem gegebenen Präparat festzustellen und in ihren Ausmaßen zu umgrenzen.

Angaben über die Leistung von Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopen.

Die Grundelemente des Aufbauprinzips von kolloiden Präparaten können im elektronenmikroskopischen Bild grundsätzlich alle auf einmal erhalten werden, da dieses Bild einen direkten Einblick in die untersuchten Systeme gewährt. Diese Möglichkeit wird der kolloidchemischen Forschung sicher einen Fortschritt bringen, dessen Auswirkungen sich erst in kommender Zeit zeigen werden, wenn eine größere Anzahl von Instrumenten für die Forschung auf diesem Gebiet eingesetzt werden kann. Schon jetzt ist die Zahl der untersuchten Systeme so groß, daß hier kein vollständiger Überblick gegeben werden kann. Ich möchte mich daher darauf beschränken, Ihnen die grundsätzlichen Anwendungsmöglichkeiten zu zeigen und dabei die Ergebnisse nur mit wenigen ausgewählten Beispielen zu belegen.

Die heute für kolloidchemische Untersuchungen hauptsächlich zur Anwendung kommenden Durchstrahlungsmikroskope haben entweder magnetische oder elektrische Linsen. Instrumente mit magnetischen Linsen erlauben heute in ihren besten Ausführungsformen ein Auflösungsvermögen von 2 bis 2,5 mμ zu erreichen[6]), während das Instrument mit elektrostatischen Linsen heute ein solches von 8 bis 15 mμ zeigt[7]). Bei dem Instrument mit magnetischen Linsen, in der Ausführungsform der Firma Siemens, kann die Vergrößerung von 4—40000 kontinuierlich variiert werden. Das Instrument mit elektrostatischen Linsen, wie es von der Firma AEG entwickelt wurde, arbeitet mit konstanten Vergrößerungsstufen von 1000, 3500 und 9000:1. Dieses Instrument kann bei seiner Einfachheit im Aufbau und in der Handhabung, trotz seiner etwas geringeren Auflösungsleistung, für die kolloidchemische Forschung auch von Nutzen sein, da nicht in allen Fällen die große Auflösung der Instrumente mit magnetischen Linsen notwendig ist.

Der Einfluß des Hochvakuums und des Elektronenstrahls bei der Untersuchung von kolloiden Systemen.

Bei der Auswahl und der Untersuchung von

[6]) M. v. Ardenne, Physik. Z. **42**, 72 (1941); B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).

[7]) H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).

kolloiden Systemen müssen einige dem elektronenmikroskopischen Verfahren eigene Gesichtspunkte und Einwirkungen berücksichtigt werden. Da die Präparate für die Untersuchung in das Hochvakuum der Elektronenröhre eingeschleust werden müssen, können nur solche Systeme untersucht werden, die gegen Druckänderung unempfindlich sind, oder bei denen der Einfluß des Unterdrucks gut übersehen werden kann. Da bei kolloiden Systemen oft gerade die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und disperser Phase von großer Bedeutung ist, bringt dies gegenwärtig eine fühlbare Einschränkung in der Anwendung der Methode mit sich. Bei geeigneter Aufbringung von Solen auf den Objektträger kann meist angenommen werden, daß sich die Teilchengröße und Gestalt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nicht ändert. Dagegen können bei der Abbildung von Gelen aus elektronenmikroskopischen Bildern nur Schlüsse unter Berücksichtigung der Einwirkung des Vakuums auf diese Systeme gezogen werden. Es bleibt nach dem Abdampfen des Wassers in den meisten Fällen nur ein elektronenmikroskopisch auflösbares Gerüst zurück, aus dessen Struktur auf die ursprüngliche Struktur des Gels geschlossen werden muß.

Außerdem konnten bisher mit dem Elektronenmikroskop auch keine kinetischen Vorgänge in Solen untersucht werden. Ohne die Kenntnis des Lichtultramikroskops wären uns daher die schönen und aufschlußreichen Erscheinungen der Brown'schen Bewegungen und der Bewegung von Kolloidteilchen unter dem Einfluß von Licht und elektrischen sowie magnetischen Feldern bisher unbekannt geblieben.

Der Einschluß der Präparate in das Hochvakuum bringt auch eine erschwerte Zugänglichkeit derselben während der Untersuchung mit sich. Es ist eine Mikromanipulation und auch die Durchführung von chemischen Reaktionen während des Einschlusses im Vakuum außerordentlich erschwert.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten in Vorschlag gebracht, diese Schwierigkeiten zu umgehen. v. Ardenne[8]) hat in seinem Rastermikroskop einen Weg angegeben, die Präparate außerhalb des Vakuums zu untersuchen. Dieses Verfahren konnte jedoch bisher nicht mit hohen Auflösungen entwickelt werden. Derselbe Autor[9]) schlägt weiter vor, die Präparate in eine Haut einzuhüllen, um dadurch den Lösungsmittelverlust oder das Verdampfen des Präparats selbst zu verhindern. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß durch die dickeren Präparatschichten die Auflösungsgrenze zu ungünstigeren Werten verschoben wird.

Weitere Schwierigkeiten bringt die Art der Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie der Präparate mit sich. Der Elektronenstrahl stellt einen Energie- und Ladungsstrom dar, der bei unsachgemäßem Vorgehen leicht zu einer Schädigung oder Zerstörung der Präparate führen kann. Gerade bei den feinsten zur Untersuchung gebrachten Strukturen, die oft schon in molekulare Dimensionen kommen, muß man sich stets vergegenwärtigen, daß das Abbildungs- und Meßverfahren mit Elektronen, wie übrigens prinzipiell jedes andere Meßverfahren auch, einen Eingriff in das untersuchte System bedeutet. Im vorliegenden Fall ist die Bildentstehung ja darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Elektronen im Präparat absorbiert wird. Dabei geben diese Elektronen ihre kinetische Energie und ihre Ladung an das Präparat ab, das dadurch erwärmt wird. Zu Beginn der Elektronenmikroskopie schien die Schädigung der Präparate durch Erwärmung die Anwendung des Verfahrens nur auf bestimmte, sehr wärmebeständige Substanzen zu beschränken. Man hat inzwischen gelernt, diese Gefahr einzuschränken und kann heute bei etwa 50 kV Beschleunigungsspannung eine Belastung von 1 mA auf 1 qmm Oberfläche bei geeigneter Präparierung der Objekte als tragbar ansehen. Man muß jedoch dabei stets bestrebt sein, die Intensität des Elektronenstrahles gerade nur so stark einzustellen, daß eine einwandfreie Beobachtung und photographische Aufnahme noch gewährleistet erscheint. Es kann dabei zur Einstellung, die meist längere Zeit dauert, zunächst nur ein Teil des Präparats belichtet werden, während dann bei der photographischen Aufnahme, die nur wenige Sekunden dauert, vorher unbelichtete Präparatteile zur Abbildung gelangen[10]). Für niedrigschmelzende Substanzen (30—50° Schmelztemperatur) bestehen jedoch im allgemeinen auch heute noch bei der elektronenmikroskopischen Aufnahme Schwierigkeiten.

Da die Energieaufnahme der Präparate mit der Dicke der durchstrahlten Substanz wächst, muß man aus diesem Grund, wie auch weiterhin aus elektronenoptischen Gründen, bestrebt sein, die Präparate möglichst dünn herzustellen. Im allgemeinen liegen die Präparatestärken für elektronenmikroskopische Untersuchungen in günstigen

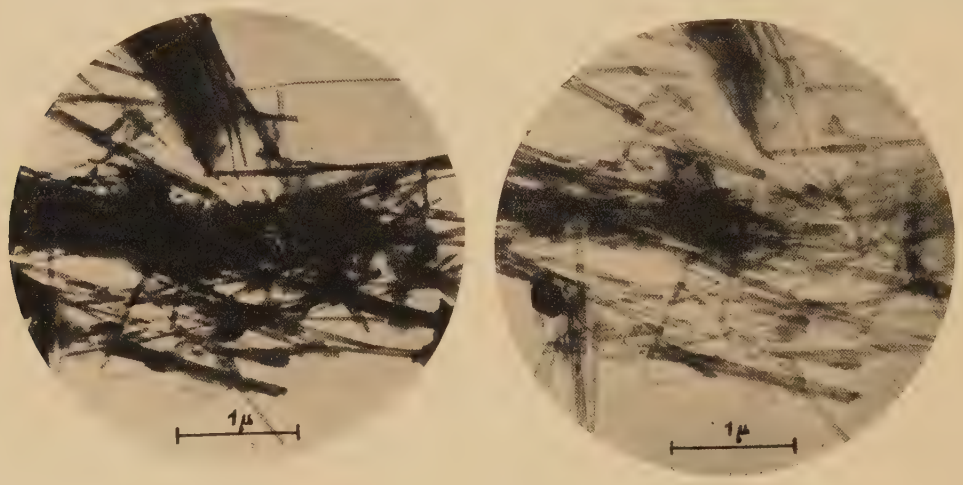
[8]) M. v. Ardenne, Z. techn. Physik **19**, 407 (1938) und Elektronenübermikroskopie (Physik, Technik, Ergebnisse) (Berlin 1940).

[9]) M. v. Ardenne, Angew. Chem. **54**, 144 (1941).

[10]) M. v. Ardenne, Z. Physik **117**, 657 (1941).

Fällen in der Größenordnung von einigen 100 Å. Die elektronenmikroskopischen Objektträger, die aus Kollodium- oder Zelluloselackfolien bestehen, haben allein schon eine Dicke von 100—200 Å. In letzter Zeit haben sich auch Aluminiumoxydfolien, die aus den bei der elektrolytischen Oxydation von Aluminium entstehenden Oberflächenschichten bestehen, besonders bewährt, da sie auch eine Erhitzung der Präparate auf dem Objektträger gestatten[11]).

Zur Verminderung der Einwirkung des elektrischen Strahls auf das Präparat kann man auch noch einen anderen Weg gehen. Durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung für die Elektronen werden „härtere" Strahlen erzeugt, die von der Materie weniger absorbiert werden. Man erreicht durch diese Mikroskopie mit sehr schnellen Elektronen auch gleichzeitig eine bessere Durchstrahlung von dickeren Objektschichten mit gutem Auflösungsvermögen. Es ist daher gegenwärtig ganz allgemein bei allen Mikroskopbauern das Bestreben zu beobachten, Instrumente mit hohen Strahlspannungen zu konstruieren. Die AEG hat ein Mikroskop für 110 kV, Siemens und v. Ardenne Instrumente mit über 200 kV Beschleunigungsspannung gebaut. Untersuchungen mit diesen Instrumenten zeigten, daß wohl die oben genannten Effekte durch die Erhöhung der Strahlspannung erzielt werden können, daß jedoch eine Steigerung des Auflösungsvermögens unter den neuen Bedingungen nicht eintrat[12]). In Fig. 4 sieht man am Beispiel von Serpentinasbest, der



a b

Fig. 4. Elektronenbild von Serpentinasbest el. opt. 16000 : 1. a) 60 kV; b) 175 kV Beschleunigungsspannung der Elektronen (nach Müller und Ruska). Durch schnellere Elektronen werden auch tiefer liegende Teile des Präparats scharf abgebildet.

bei 60 und 175 kV Beschleunigungsspannung der abbildenden Elektronen aufgenommen wurde, wie auch tieferliegende Präparateteile bei höheren Beschleunigungsspannungen noch scharf abgebildet werden.

Eine Schädigung der Präparate und der Bildqualität durch elektrische Aufladung der Objekte während der Bestrahlung scheint selten einzutreten. Die Möglichkeit dazu muß jedoch bei der Abbildung hochisolierender Präparate beachtet werden.

Bei einer eingehenden Deutung der Elektronenbilder sind noch verschiedene elektronenoptische Gesichtspunkte, besonders Linsenfehler und die Erscheinungen bei der Einwirkung der Elektronen auf die photographische Platte, zu berücksichtigen. Erst unter Beachtung aller obengenannten Einschränkungen und Fehlermöglichkeiten können Fehlschlüsse aus den elektronenoptischen Bildern vermieden werden.

Ergebnisse bei der Abbildung von Einzelteilchen und von Aggregaten.

Bei der verhältnismäßig leichten Handhabung und Bedienung der Instrumente ist die Deutung der Bilder und die vorausgehende sachgemäße Prä-

[11]) G. Hass und H. Kehler, Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).

[12]) M. v. Ardenne, Naturwiss. **1941** (erscheint demnächst) und M. v. Ardenne und Fr. Freksa, Naturwiss. **1941** (erscheint demnächst) haben indes gezeigt, daß sich bei Steigerung der Betriebsspannung die Objekt-Belastung soweit senken läßt, daß empfindliche Objekte, sogar lebende Substanzen, ohne Schaden untersucht werden können.

parierung der Objekte gegenwärtig die Hauptarbeit, die bei der Anwendung der Instrumente zu leisten ist. Während in den Anfangszeiten der Elektronenmikroskopie die Wahl der Objekte ziemlich beliebig getroffen wurde und sich von der Untersuchung des Zigarettenrauches bis zur Abbildung von Schreibtinte bewegte, können wir in letzter Zeit eine Abkehr von dieser „Morphologie um ihrer selbst willen" beobachten. Es hat der Einsatz der Instrumente im Rahmen ganz bestimmter Fragestellungen und zur Unterstützung anderer Hilfsmittel der Kolloidforschung begonnen. Ich darf als Beispiel hier auf die sehr schönen Untersuchungsreihen von Viren, wie sie hauptsächlich durch Kausche[13]) sowie durch v. Ardenne, Freska und Schramm[14]) durchgeführt wurden, und auf die Anwendung des Instruments auf Fragen der Silikatchemie durch Eitel und dessen Mitarbeiter[15]) sowie auf die Untersuchungen von Kautschukfüllstoffen durch Th. Schoon und H.-W. Koch[16]) hinweisen.

In dieser Zusammenstellung sollen nur einige Gesichtspunkte herausgehoben werden, die bei der Abbildung von Einzelteilchen und von kolloiden Aggregaten zu beachten sind.

Nachdem das kolloide Gold schon bei der ersten Anwendung des Elektronenmikroskops auf die Abbildung von kolloiden Systemen durch Beischer und Krause[17]) untersucht wurde, werden kolloide Metallsole weiterhin verschiedentlich als Testobjekte für die Leistungsfähigkeit der Instrumente angewandt. Es konnte dabei vor allem durch die Mikroskopbauer die große Leistungsfähigkeit ihrer Instrumente gezeigt werden, die noch Metallteilchen in der Größenordnung von 30 Å in ihrer Größe einigermaßen zu erfassen gestattet[18]). Andererseits wurde durch Untersuchung von kolloidchemisch bereits eingehend bearbeiteten Metallsolen der Anschluß der neuen Methode an klassische kolloidchemische Untersuchungsverfahren gewonnen. Vor allem konnte eine sehr schöne Übereinstimmung elektronenmikroskopischer Bilder mit ultramikroskopischen Größenbestimmungen gefunden werden[19]). Damit bekommen nachträglich diese Untersuchungsmethoden, die früher allein zur Verfügung standen, eine schöne Bestätigung, die auch weiterhin ihre Anwendung gerechtfertigt erscheinen läßt. Besonders die Meßergebnisse mit Hilfe des Ultramikroskops können, bei der sehr leichten Handhabung dieses Instruments, auch in Zukunft für die Beschreibung des Verhaltens von Metallsolen ausgedehnte Verwendung finden.

Überrascht hat bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Goldsolen die große Gleichteiligkeit der Phosphorgolde und der daraus nach dem Keimentwicklungsverfahren von Zsigmondy hergestellten Hydrosole. Es können bei diesen Präparaten durch Ausmessung der Durchmesser der Einzelteilchen leicht Teilchengrößenverteilungskurven hergestellt werden, aus denen die mittlere Teilchengröße entnommen werden kann. Ein Vergleich dieser mittleren Teilchengröße mit den aus Röntgen- oder Elektronenbeugungsdiagrammen errechneten mittleren Teilchengrößen bei Gold wurde noch nicht vorgenommen. Es müßte bei einem solchen Vergleich berücksichtigt werden, daß im Elektronenbild sehr dicht gepackte Primärteilchen als ein Teilchen erscheinen, während die Beugungsmethoden die kohärent streuenden Bezirke der Primärteilchen in ihrer Größe zu erfassen gestatten.

Die Gestalt der Teilchen von Metallsolen läßt sich nach Untersuchungen durch v. Borries und Kausche[20]) nur dann einwandfrei ermitteln, wenn die Größe der Teilchen je nach der Form ein bestimmtes Vielfaches des Auflösungsvermögens beträgt. Beispielsweise können Sechsecke im Bild nur dann als solche erkannt werden, wenn das Verhältnis von Teilchendurchmesser zum Auflösungsvermögen des Mikroskops ungefähr 7:1 ist.

Während bei der Abbildung von Metallteilchen das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops die Grenze für die Erkennbarkeit setzt, wird bei der Abbildung von Substanzen geringerer Dichte, z. B. Einzelteilchen von organischen Solen, die Erkennbarkeit durch Kontrastverhältnisse bedingt. Solange diese Teilchen auf einem Objektträger zur Untersuchung gebracht werden müssen, spielt für den Kontrast das Verhältnis der Dicke der Einzelteilchen zu der Dicke des Objektträgers eine Rolle. Wie v. Ardenne berechnete, können heute runde Teilchen organischer Substanzen auf Objektträgern von ungefähr 100 Å Dicke nur bis herab zu einem Durchmesser von etwa 40 Å (entsprechend einem Molekulargewicht von $5 \cdot 10^4$) wahrnehmbar gemacht

[13]) Z. B. G. A. Kausche, Arch. ges. Virusforschg **1**, 362 (1940).
[14]) M v. Ardenne, H. Freska u. G. Schramm, Arch. ges. Virusforschg **2**, 80 (1941).
[15]) W. Eitel, Angew. Chem. **54**, 185 (1941).
[16]) Th. Schoon und H.-W. Koch, Kautschuk **17**, 1, (1941).
[17]) D. Beischer und F. Krause, Naturwiss. **25**, 825 (1937).
[18]) M. v. Ardenne, Z. physik. Chem. Abt. A **187**, 1 (1940).
[19]) H.W. Koch, Angew. Chem. **54**, 200 (1941); Z. Elektrochem. **47** (1941) erscheint demnächst.
[20]) B. v. Borries und G. A. Kausche, Kolloid-Z. **90**, 132 (1940).

werden. Die kleinsten bisher abgebildeten Teilchen sind solche von Glykogen und Edestin. Ein Vergleich der Ergebnisse aus osmotischen Messungen mit den Teilchengrößen in elektronenoptischen Bildern ergab bei einer Untersuchung von Glykogen durch Husemann und Ruska[21]) eine recht gute Übereinstimmung der beiden Werte. Es wurden für Teilchen mit einem Molekulargewicht von $1{,}5 \cdot 10^6$ Teilchendurchmesser von 10 mμ errechnet, die mit den elektronenoptisch bestimmten Teilchendurchmessern von 8 bis 10 mμ gut übereinstimmen. Es kann damit bei diesen kugelförmigen Molekülkolloiden in Zukunft auch eine Molekulargewichtsbestimmung aus elektronenoptischen Bildern zur Diskussion herangezogen werden[22]).

Bei der Abbildung von Aggregaten ist stets zu beachten, daß das Elektronenmikroskop dicht zusammengelagerte Einzelteilchen nicht als solche ohne weiteres erkennen läßt. Es muß in solchen Fällen unter Umständen aus dem Umriß des Aggregats auf die Lage der Einzelteilchen in demselben geschlossen werden. Wie schon oben erwähnt, können durch höhere Beschleunigungsspannungen der Elektronen auch dickere Aggregate noch gut durchstrahlt werden.

Oft wird auch bei der Untersuchung von Aggregaten die Anwendung der stereoskopischen Methode mit Vorteil zur Lagenbestimmung der Einzelteilchen herangezogen werden können. Bei der geringen Apertur und großen Tiefenschärfe der Elektronenlinsen liegen sehr günstige Bedingungen für die Anwendung dieses, zuerst durch v. Ardenne[23]) experimentell für Elektronen verwirklichten Verfahrens vor. Man gewinnt beim Betrachten der Bilder einen direkten räumlichen Einblick in Dimensionen, die dem Auge noch vor kurzem völlig verschlossen waren. Ferner erlauben die Stereobilder bei geeigneter Auswertung (photogametrisches Verfahren) auch eine Dickenbestimmung beliebiger Präparatteile[24]).

Bei kolloiden Aggregaten, deren Einzelteilchen aus zwei oder mehr verschiedenen Substanzen bestehen, kann eine Ortsbestimmung der einzelnen Bestandteile nur erfolgen, wenn die Grundbestandteile sehr verschiedene Dichte haben oder wenn sie, bei ungefähr gleicher Dichte, verschiedene Formen zeigen. Der erstere Fall liegt z. B. bei der Untersuchung der Aggregate von Gold- und Tabakmosaik-Einzelteilchen vor[25]). Hier kann man, wie Fig. 5 zeigt, die Zusammenlagerung der beiden verschiedenen Einzelbestandteile leicht beobachten. Auch bei der Abbildung von geschützten Metallsolen ist, wie v. Ardenne und Beischer[26]) zeigten, Metallteilchen und Schutzkolloid gut getrennt sichtbar zu machen.

Fig. 5. Flockungsaggregate von Gold und Tabakmosaikvirus; Elektronenoptisch 15000 : 1. (Nach Kausche und Ruska.)

Veränderungen in der Form der Aggregate unter mechanischen, kalorischen oder chemischen Einflüssen können mit dem Elektronenmikroskop bisher nur verhältnismäßig schwer untersucht werden. Die Präparate müssen zur Vornahme der Einwirkung jedesmal ausgeschleust werden. Einige Beispiele, von denen hier nur die Veränderung von Tonen beim Brennen[27]) und die Überführung von Magnesiumoxyd in basisches Magnesiumkarbonat[28]) angeführt seien, lassen jedoch erkennen, daß auch unter diesen erschwerten Bedingungen Wandlungen der Gestalt unter verschiedenen Einflüssen untersucht werden können.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend gewinnt man heute den Eindruck, daß die Ergebnisse der elektronenoptischen Untersuchungen die Grundzüge der morphologischen Systematik der Kolloidchemie nicht verändert haben. Der direkte Einblick in den Feinbau kolloider Zerteilungen, wie er jetzt

[21]) M. v. Ardenne, Z. physik. Chem. Abt. A **187**, 1 (1940).
[22]) E. Husemann und H. Ruska, J. prakt. Chem. **156**, 1 (1940).
[23]) M. v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 248 (1940).
[24]) W. Eitel und E. Gotthardt, Naturwiss. **28**, 367 (1940).
[25]) G. A. Kausche und H. Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).
[26]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Angew. Chem. **53**, 103 (1940).
[27]) W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radczewski, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939).
[28]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).

in vielen Fällen möglich ist, bedeutet jedoch eine wesentliche Erleichterung der Strukturforschung, die wahrscheinlich auch eine starke Beschleunigung der Erkenntnissammlung über die Aufbauprinzipien der gestalteten Materie bringen wird. Die nächste Zeit wird vermutlich eine Blütezeit der submikroskopischen Morphologie werden. Die Morphologie ist die Voraussetzung für Beobachtungen von Gestaltsveränderungen unter den verschiedensten Einflüssen. Je besser und leichter die Struktur zu bestimmen ist, um so mehr kann die Kolloidforschung ihr Augenmerk voll auf diese anderen Einflüsse richten. Es ist durch die elektronenmikroskopische Methode aus der Vielheit der Komponenten, die oft die Erscheinungen bei kolloiden Systemen so verwirrend erscheinen lassen, eine der wichtigsten Größen, die Struktur, einer einfachen Messung und damit leichten Beurteilung zugänglich gemacht.

Diskussionsbemerkungen:

Fricke (Stuttgart): Die Verwendung der Elektronenstrahlinterferenzen zur Nachprüfung der elektronenmikroskopisch festgelegten Dimensionen hat nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn man sehr kleine Dimensionen ($\gtrsim 50$ Å) hat. Bei größeren Dimensionen empfiehlt sich die röntgenographische Methode, weil sie im Gegensatz zur Elektronenmethode auch größere Kohärenzbereiche erfaßt.

Fr. Müller (Dresden): Sind bei den modernen Konstruktionen der Elektronenmikroskopie gleichzeitig Elektronenbeugungs- und elektronenmikroskopische Messungen möglich?

Wiegel (Berlin): Es würde uns sehr interessieren, welcher Art die sehr dünnen Unterlagen der Präparate sind.

Ostwald (Leipzig): Welche Einbettungen benutzt Ardenne?

Beischer (Straßburg), Schlußwort: Zu 1: Von Boersch[1]) wird angegeben, daß bei dem Feinstrahlverfahren „aus der sehr geringen Breite des Primärstrahls ohne Präparat auf der Photoschicht sich die Möglichkeit ergibt, Teilchengrößen aus der Verbreiterung ihrer Gitterreflexe bei 30 kV bis zu 700 Å (gegenüber 100 Å in den bisher üblichen Apparaturen) zu bestimmen". Danach wäre bei Anwendung dieses Verfahrens auch bei größeren Teilchen eine Teilchengrößenbestimmung aus Elektronenbeugungsdiagrammen möglich. Es müssen jedoch nach meiner Einsicht erst weitere Versuche zeigen, was die Methode bei dieser Anwendung zu leisten vermag.

Zu 2: In den modernen Durchstrahlungsmikroskopen können, durch leicht auszuführende Veränderungen, nacheinander elektronenoptische Bilder und Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen werden.

Zu 3: Die Herstellung von einwandfreien Objektträgern für elektronenmikroskopische Aufnahmen macht immer noch etwas Schwierigkeiten, da die feinen Häutchen leicht reißen oder verunreinigt werden. Die Trägerfolien bestehen, wie im Referat gesagt, meist aus Kollodium- oder Aluminiumoxydhäutchen von 100—200 Å Dicke, die nach besonderen Verfahren hergestellt werden. Trägerhäutchen aus Aluminiumoxyd können leicht vor ihrer Benutzung auf ihre Eignung elektronenmikroskopisch untersucht werden.

Zu 4: Als Einbettungssubstanz, die die Verdampfung von empfindlichen Präparaten während der Untersuchung in der Elektronenröhre verhindert, können prinzipiell alle Substanzen angewandt werden, die auch als Objektträger in Frage kommen. v. Ardenne verwendet in dem angeführten speziellen Fall z. B. Kollodium.

[1]) H. Boersch, Z. Physik **116**, 469 (1940).

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Ermittelung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung.

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Einleitung:

Struktur und Doppelbrechung im allgemeinen.

Optische Anisotropie, die sich als Doppelbrechung, -absorption, -beugung äußern kann, ist eine weit verbreitete und bei allen drei Aggregatzuständen vorkommende Erscheinung. Am längsten kennt man sie als unveräußerliche Eigenschaft der nichtregulären Kristalle; aber in gleicher Weise gehört sie zahlreichen natürlichen Gelen, insbesondere faserigen Bildungen des Tier- und Pflanzenkörpers. Weiter zeigen aus eigener Kraft optische Anisotropie die festen, weichen und flüssigen Parakristalle mesomorphen Zustandes, die nahestehenden Taktoide (spontan anisotrope Sole) und die verwandten Schichtsysteme, die aus Lipoiden, z. B. Lezithin, unter Wasseraufnahme von selbst entstehen (Myelinfiguren). In allen solchen Fällen ist mit dem Dasein des betreffenden Gebildes auch seine optische Anisotropie gegeben; in zahlreichen andern aber erscheint sie erst unter äußeren — mechanischen, thermischen, elektrischen und magnetischen — Einflüssen, „akzidentell", wie man sagt. So werden reguläre Kristalle, amorphe Gläser und isotrope Gele akzidentell doppelbrechend, und bei echten Flüssigkeiten

und bei den Gasen kennt man optische Anisotropie nur in solcher Art. Eine bereits von Natur bestehende Anisotropie wird durch akzidentelle Beeinflussung ihres Trägers verändert.

Stets ist Doppelbrechung usw. Ausdruck eines geordneten Feinbaues: bei den nichtregulären Kristallen erscheint sie — gleich andern anisotropen Eigenschaften — als Ausfluß des dreidimensional-periodischen Gitters, bei Parakristallen als Folge des Schichten- oder Stabgitters; ähnlich verhält es sich bei den Lipoidgebilden, und bei den Gelen handelt es sich um die Wirkung regelmäßiger Texturen aus Molekeln, bei der Doppelbrechung strömender Flüssigkeiten um Ausrichtung anisodiametrischer Teilchen verschiedener Art. Nur für die akzidentelle Doppelbrechung fester amorpher Körper bei Beanspruchung innerhalb ihrer Elastizitätsgrenze, für den sog. photoelastischen Effekt, haben wir keine sichere Vorstellung von dem die Doppelbrechung erzeugenden Feinbau: das Röntgendiagramm bezeugt uns, daß die wirre Lagerung der Atomkerne während des Effektes bestehen bleibt; man hat daher nur eine Deformation der Elektronenbahnen — die ja der Schauplatz der Optik sind — angenommen, und man muß sich also wohl vorstellen, daß sie gleichsinnig in bestimmter Richtung erfolgt.

Während nun Doppelbrechung Anzeichen eines geordneten Feinbaues ist, braucht optische Isotropie nicht immer Folge wirren Feinbaues zu sein: es kann sich so verhalten, nämlich bei statistischer Isotropie: infolge wirrer Lagerung submikroskopischer Teilchen bildet für alle Richtungen der gleiche Mittelwert der Brechzahl sich aus, so bei Gläsern, Flüssigkeiten und Gasen. Aber es muß nicht so sein, wie die regulären Kristalle lehren, die gewisse anisotrope Eigenschaften (z. B. Spaltbarkeit nach bestimmten Richtungen) als Folge des kubischen Gitters besitzen können, in der Optik aber sich isotrop verhalten. Der Abstand der Atome in der Kanten- und der Diagonalenrichtung einer Würfelfläche ist verschieden; trotzdem verhalten sich diese beiden Richtungen dem Licht gegenüber gleichwertig. Es zieht nämlich im kubischen Gitter die Strukturgleichheit in drei aufeinander senkrechten Richtungen optische Gleichheit für alle Richtungen nach sich. Solches Verhalten hängt damit zusammen, daß die Optik der Kristalle Gesamtwirkung des durch ihr Gitter bestimmten elektrischen Feldes ist. Es sind daher auch nicht etwa bei doppelbrechenden Kristallen die Schwingungsrichtungen des Lichtes durch Atomreihen vorgezeichnet; sondern nur die allgemeine Symmetrie des Raumgitters spiegelt sich in der Optik wieder: kubische Kristalle sind isotrop, Kristalle mit wirteligem Achsenkreuz (also die trigonalen, tetragonalen und hexagonalen) optisch einachsig, während die rhombischen, monoklinen und triklinen optisch zweiachsig sind, wobei für die letzten drei Gruppen kennzeichnende Unterschiede der Optik hinsichtlich der Lage der Indikatrix zu den Kristallachsen in Abhängigkeit von der Farbe des Lichtes bestehen. Einzelheiten des Raumgitters lassen sich also aus der Optik nicht entnehmen.

Ungleich günstiger aber liegen die Möglichkeiten zur Erforschung des Feinbaues an Hand der Polarisationsoptik bei Gelen: hier läßt sich — unter Beschränkung auf die qualitativen Ergebnisse — die allgemeine Bauweise d. h. die Anordnung der Molekeln im Raum einfach ermitteln. Wir wollen unter Gel ein zusammenhängendes submikroskopisches Gefüge, eine Textur, aus Fadenmolekeln verstehen, wie sie etwa als die Polypeptid-, -saccharid, und -nukleotidketten in den Gelbildungen des Organismus vorliegen, und — um ein anorganisches Beispiel zu nennen — bei der gallertigen Kieselsäure wahrscheinlich als Pyroxenketten. Indem die Molekeln hier und dort aneinander haften, entsteht ein zusammenhängendes und daher elastisches Gefüge, das von einem zusammenhängenden und deshalb imbibierbaren Lückenwerk durchsetzt ist, das feste, flüssige oder gasförmige Stoffe enthalten kann; Gefüge und Lücken durchdringen sich gegenseitig (Durchdringungsstruktur, Frey-Wyssling).

1. Die Grundtexturen.

Fadenmolekeln lassen sich zu vier Grundtexturen zusammenfügen, die als Gerüst, Fibrille, Folie und Film bezeichnet seien. Im Gerüst (Fig. 1) besteht wirre Vernetzung (oder

Fig. 1. Gerüsttextur bei beliebiger Schnittrichtung.

Verfilzung) der Molekeln im Raum, so daß die Textur auf allen Schnittrichtungen gleich bleibt. Bei der Fibrille (Fig. 2) ziehen die Fadenmolekeln in einer Richtung, parallel der Fibrillenachse (Fig. 2a), während auf dem Schnitt

senkrecht zur Achse (Fig. 2b) wirre Anordnung herrscht. Bei der Folie (Fig. 3) gehen die Molekeln parallel einer Ebene, verlaufen darin aber wirr (Fig. 3a). Auf dem Querschnitt der Folie (Fig. 3b) erscheinen daher die Molekeln zwar

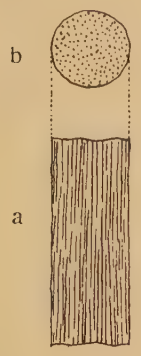


Fig. 2. Fibrillentextur: a Längsschnitt, b Querschnitt.

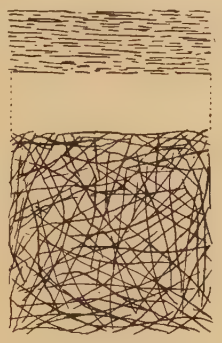


Fig. 3. Folientextur: a Flächenansicht, b Querschnitt beliebiger Richtung.

parallel zur Oberfläche, aber in allen Winkeln zur Länge getroffen. Der Film (Fig. 4) zeigt die Fadenmolekeln nach einer Ebene parallelisiert unter Bevorzugung bestimmter Verlaufsrichtung darin (Fig. 4a); demnach ergeben sich auf dem Querschnitt die größten Unterschiede der Textur längs (c) und quer (b) zur Hauptstrichrichtung der Molekeln. Man kann sich diese Grundtexturen aus einzelnen Molekeln oder aus Bündeln von solchen erbaut denken, wobei im letzten Falle raumgittermäßige Anordnung eintreten, Micelltextur sich ausbilden kann.

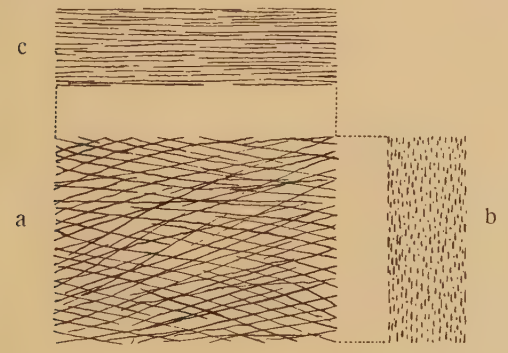


Fig. 4. Filmtextur: a Flächenansicht, b Querschnitt senkrecht zur mittleren Verlaufsrichtung der Molekeln, c Querschnitt parallel dazu.

Innerhalb der Grundtexturen sind mancherlei Abwandlungen möglich, von denen hier nur einiges erwähnt sei. Bisher wurde auf den Querschnitt der Fadenmolekeln oder der aus ihnen zusammengefügten Bündel keine Rücksicht genommen. Tatsächlich aber sind Fadenmolekeln meist abgeplattet, bandartig (so z. B. die der Zellulose infolge der Zuckerringe), oder die aus ihnen bestehenden Stränge zeigen oft lamellare Ausbildung. Für die Fibrille (Fig. 5a, b) bleibt das ohne bemerkenswerten Einfluß. Bei Folientextur aber lassen sich jetzt zwei Arten unterscheiden: einerseits können in Flächenansicht die Bänder teils von der Schmal-, teils von der Breitseite, teils in Übergängen zwischen diesen beiden Lagen sich darbieten, andererseits aber kann höhere Ordnung (Fig. 5c, d) eintreten, so daß ausschließ-

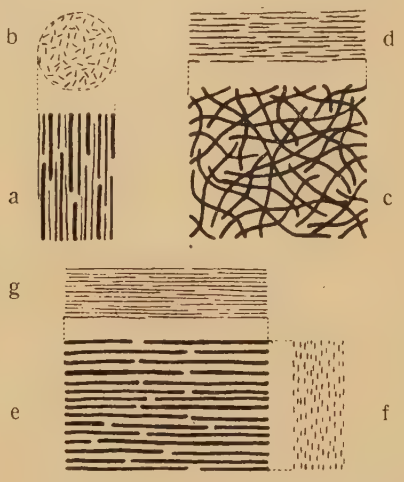


Fig. 5. Grundtexturen aus bandartigen Molekeln: a, b Fibrille längs und quer; c, d Folie in Flächenansicht und Querschnitt; e, f, g Film in Flächenansicht und in den beiden Querschnitten; in c—f alle Molekeln mit der Bandseite parallel zur Oberfläche.

lich die Flachseite der Bänder der Oberfläche parallel geht. Bei der Filmtextur wirken sich diese Umstände in folgender Weise aus: wird die „mittlere Verlaufsrichtung" der Molekeln in der Fläche zu Parallelisierung, so geht die Filmtextur bei ungeordnetem Querschnitt der Molekeln bzw. der Molekelbündel in Fibrillentextur (vgl. Fig. 5a, b) über; liegen dagegen wie bei den Folien zweiter Art die Querschnitte der Molekeln bzw. Bündel mit ihrer Bandfläche alle parallel der Oberfläche, so bleibt die Filmnatur, d. h. unterschiedliche Textur in drei aufeinander senkrechten Richtungen, erhalten (Fig. 5e, f, g).

Das Gerüst steht als „wirre" Textur den übrigen „geordneten" gegenüber. Von den letzten besitzen Fibrille und Folie wirteligen Feinbau, und zwar eine unendlich-zählige Drehachse — die Fibrillenachse bzw. die Senkrechte auf der Folie — auch „Orientierungsachse" genannt, senkrecht zu der alle Richtungen fein-

baulich gleich sind. Dem Film dagegen fehlt eine Drehachse; sein Feinbau bietet in drei aufeinander senkrechten Richtungen bezeichnende Unterschiede dar; zwei davon liegen in der Ebene des Filmes, und zwar kennzeichnet die eine die bevorzugte Orientierungsrichtung der Molekeln, während die zweite dazu senkrecht steht; die dritte ausgezeichnete Richtung im Film entspricht seiner Flächennormalen; wirre Textur findet sich im Film auf keiner Schnittrichtung.

Als Beispiele in der Natur vorkommender Grundtexturen seien genannt für das Gerüst die mikroskopisch homogene Schirmgallerte der Medusen von mukoproteider Natur; Fibrillen liegen vor aus Polypeptiden wie Kollagen, Keratin und Myosin, aus Polysacchariden wie Zellulose und Chitin. Die Kernmembran und die Befruchtungsmembran des Seeigeleies sind Polypeptidfolien, während die Eischale des Ascariseies und das Periderm der Hydroiden Chitinfolien darstellen. Als Film sei genannt die sogenannte Röhrentextur pflanzlicher Zellwände.

Man kann jedoch die Grundtexturen auch künstlich herstellen. Aus Lösungen von hochpolymeren Stoffen mit Fadenmolekeln z. B. Proteinen oder Polysacchariden entsteht beim Eindunsten ein Gerüst: mit dem Schwinden des Lösungsmittels kommen die Molekeln mehr und mehr zur Berührung, es bilden sich Haftpunkte aus, und wenn der Vorgang ganz ungestört verläuft, vollzieht sich die Vernetzung völlig wirr im Raum. Anfangs enthält dieses Gerüst noch reichlich Lösungsmittel, z. B. bei Kirschgummi Wasser in seinen Lücken, und es ist leicht deformierbar; mit zunehmendem Schwund des Wassers schrumpft es isodiametrisch, die Elastizität nimmt zu und die Deformierbarkeit ab, bis schließlich nach völligem Austrocknen ein glashartes, sprödes Gel vorliegt. Bei Zugabe von Wasser quillt es unbegrenzt und geht schließlich unter Sprengung der Haftpunkte wieder in eine Lösung von Fadenmolekeln über. Oder, eine warm hergestellte, genügend konzentrierte Leimlösung geliert beim Absinken der Temperatur, weil die thermische Bewegung der Molekeln nachläßt und sie jetzt bei Berührung haften bleiben. Erwärmt man wieder, so lösen sich die Haftpunkte unter der zunehmenden thermischen Bewegung, und aus dem Gel wird wieder das Sol. Aus so oder ähnlich gewonnenen wirren Gerüsten lassen sich, sofern sie ausgiebig deformierbar sind, durch mechanische Beanspruchung die geordneten Grundtexturen herstellen: Durch Dehnen eines Gelatine- oder Kirschgummistreifens entsteht Fibrillentextur: die Fadenmolekeln stellen sich in die Zugrichtung ein, was bei plastischer Deformation unter teilweisem Lösen und Neubilden der Haftpunkte sich abspielt; und läßt man den Streifen in gedehntem Zustand trocknen oder härtet ihn mit Alkohol, so bleibt, selbst bei nur elastischer Deformation, die den Molekeln aufgezwungene Ordnung erhalten. Preßt man dagegen eine Gerüstplatte von beiden Flächen her zusammen, so ordnen sich die Molekeln nach der Fläche bei sonst wirrem Verlauf, d. h. es entsteht eine Folie. Und tritt zu solcher Pressung noch Zug in einer Richtung der Fläche, so kommt es zu Ausbildung von Filmtextur. Beim Übergang vom wirren zum geordneten Zustand findet allgemein eine Vermehrung der Haftpunkte statt. Fibrillentextur läßt sich auch durch Verspinnen von Lösungen mit Fadenmolekeln erhalten; das bekannteste Beispiel hierfür bietet uns in der Natur das Entstehen des Seidefadens aus dem Spinnsekret, das nach K. H. Meyer eine übersättigte Lösung darstellt, bei der allein das Parallelisieren der Molekeln ausreicht, um ihre Überführung in Raumgitterstellung, also die Ausbildung von Micelltextur, herbeizuführen. Meist aber ist zur Sicherung der erzielten Parallelisierung die Anwendung härtender Flüssigkeiten nötig, deren Wirkung zum Teil auf dem Entzug des Lösungsmittels beruht, der die nötige Annäherung der Molekeln zum Haften herbeiführt. Bei dem Verspinnen dicker Kirschgummilösung zwischen den Fingern freilich verdampft das Wasser in den außerordentlich feinen Fäden sogleich. Folien bilden sich auch beim Eintrocknen dünner Schichten von Lösungen mit Fadenmolekeln auf einer Unterlage, und Proteinfilme lassen sich durch ziehendes Abheben unimolekularer Schichten von einer Wasseroberfläche gewinnen, ein Verfahren, bei dem die Zahl der Molekellagen in der Filmdicke bekannt ist.

2. Allgemeine Optik der Grundtexturen.

Man ersieht leicht, daß dem wirren Gerüst isotrope Eigenschaften zukommen, den geordneten Texturen aber anisotrope. Zum Beispiel quillt das Gerüst isodiametrisch und hat keine bevorzugte Spaltrichtung. Bei der Fibrille aber geht das Quellungsmaximum senkrecht zur Drehachse, bei der Folie parallel dazu, und die erste läßt sich nach ihrer Achse, die zweite nach ihrer Fläche spalten. Im Film besteht für die drei aufeinander senkrechten Strukturebenen unterschiedliche Quell- und Spaltbarkeit.

Ganz entsprechend verhält es sich auch mit der Polarisationsoptik der Grundtexturen. Sie kann auf empirischem Wege ermittelt werden. Dazu müssen ein erstesmal natürliche oder künstliche Objekte mit bekannter Textur vorliegen. Der Feinbau dieser Testobjekte selbst mag etwa aus ihrem röntgenographischen Kohäsions- oder Quellungsverhalten erforscht worden sein; oder man geht von künstlichen Objekten aus, deren Herstellungsart das Vorliegen einer bestimmten Textur gewährleistet (s. o.). Andererseits läßt sich auch theoretisch ableiten, welche Optik bei einer bestimmten Textur zu erwarten ist. Die so erhaltenen Ergebnisse stehen im besten Einklang mit den empirischen Befunden, so daß der Zusammenhang zwischen Polarisationsoptik und Textur gut begründet ist. Nach dem Gesagten könnte es scheinen, als ob die polarisationsoptische Analyse des Feinbaues nur mit anderen Mitteln erlangte Einsichten auf einem neuen Wege bestätigte — was gewiß von nicht geringem Wert wäre. Sie besitzt aber den einzigartigen Vorzug, daß sie auf mikroskopische Bereiche anwendbar ist und

daher auch die Analyse sehr inhomogener und verwickelt aufgebauter Gebilde erlaubt.

Erfahrungsgemäß verhalten sich nun das Gerüst isotrop, Fibrille und Folie optisch einachsig mit der optischen Achse in Richtung der Drehachse der Textur, und der Film optisch zweiachsig mit den drei Hauptschwingungsrichtungen in den drei ausgezeichneten Richtungen der Textur. Es spiegelt also die Optik — symbolisiert durch die Indikatrix — die Ordnung der Textur wieder, was auch theoretisch verständlich ist: Für alle Richtungen hat das wirre Gerüst wegen statistischer Texturgleichheit dieselbe Brechzahl, und daher erscheint als Indikatrix eine Kugel. Bei Fibrille und Folie besteht wirre Textur nur auf dem Schnitt senkrecht zur Achse; in dieser Ebene ist die Brechzahl für alle Richtungen gleich, weshalb die Senkrechte dazu optische Achse wird; die Optik wird also durch ein Rotationsellipsoid dargestellt, dessen Drehachse jener der Textur parallel geht. Beim Film ist die Textur und also auch die Brechzahl in drei aufeinander senkrechten Richtungen unterschiedlich, was bekanntlich zweiachsige Doppelbrechung nach sich zieht. Wirre Textur kommt beim Film auf keiner Schnittrichtung mehr vor; das Auftreten optischer Achsen (in Filmen nach Art der Fig. 4) beruht darauf, daß in diesen Blickrichtungen die Projektion auf die Sehfeldebene — die für die Optik maßgebend ist — eine geordnete isotrope, nämlich rechtwinklig gekreuzte Textur liefert (Fig. 6); ihr fehlt, wie schon vorausgreifend

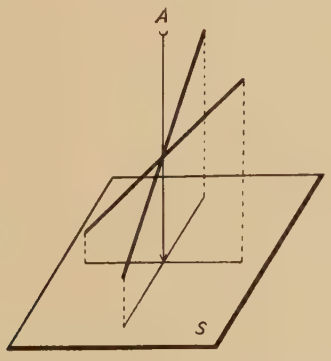


Fig. 6. Projektion der Filmtextur (vgl. Fig. 4a) auf die Sehfeldebene (S) bei Blickrichtung in einer optischen Achse (A): die Molekeln kreuzen sich in der Projektion unter 90°.

bemerkt sei, Formdoppelbrechung wegen der Isodiametrie des Gefüges, Eigendoppelbrechung aber durch Kompensation infolge rechtwinkliger Kreuzung.

Nach diesen Darlegungen läßt sich also wirre Textur (Gerüst) an der Isotropie sogleich von den geordneten, doppelbrechenden unterscheiden, und bei diesen kann man Fibrille und Folie weil einachsig von dem zweiachsigen Film trennen. Auf Schnitten mit Doppelbrechung geben die Achsen der wirksamen Indexellipse die Richtungen größten Strukturunterschiedes an, und die eine Schwingungsrichtung kennzeichnet die bevorzugte Strichrichtung der Molekeln — welche von beiden, das ergibt sich freilich erst aus einer näheren Untersuchung der Doppelbrechung.

3. Formdoppelbrechung der Grundtexturen.

Die geordneten Geltexturen erzeugen, wie wir seit Ambronn wissen, Doppelbrechung von zweierlei Art, die als Form- und Eigendoppelbrechung unterschieden werden.

Formdoppelbrechung kommt nach O. Wiener einem Mischkörper aus zwei (oder mehr) Anteilen von verschiedener Brechzahl zu, der als Ganzes ein submikroskopisches anisodiametrisches Gefüge darstellt; und zwar wirkt der Mischkörper selbst dann doppelbrechend, wenn jeder Anteil an sich optisch isotrop ist. Die stoffliche Natur der Anteile spielt nur insofern eine Rolle, als mit ihr die Brechzahl des Materials zusammenhängt.

Wiener hat die Verhältnisse näher bei zwei idealen Mischkörpern mit Drehachse untersucht, dem Zylindermischkörper aus parallelen Rundstäben von der Brechzahl n_1 mit einer (festen, flüssigen oder gasförmigen) Zwischenmasse von der Brechzahl n_2 (Fig. 7a) und dem

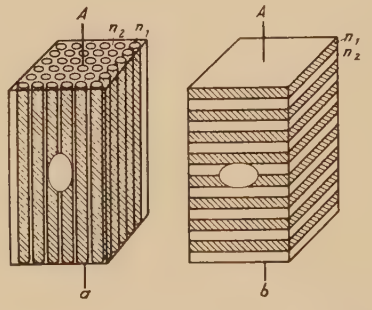


Fig. 7. a Zylindermischkörper, b Schichtenmischkörper; n_1 Brechzahl der Rundstäbe bzw. der Platten, n_2 Brechzahl der Zwischenmasse; A optische Achse. Auf der Vorderfläche der Mischkörper ist die wirksame Indexellipse eingetragen (nach Schmidt, a.a.O. 1934).

Schichtenmischkörper aus Scheiben von der Brechzahl n_1 mit einer Zwischenmasse von der Brechzahl n_2 (Fig. 7b). Dicken und Abstände von Stäben und Platten sollen klein im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes sein. Die — durch die Erfahrung bestätigte — Theorie ergibt nun,

daß der Zylindermischkörper positiv einachsig ist mit der optischen Achse längs den Stäben, der Schichtenmischkörper aber negativ einachsig mit der optischen Achse senkrecht zur Plattenfläche; die optische Achse fällt also in beiden Fällen, wie nicht anders zu erwarten, in Richtung der Drehachse. Auch optisch zweiachsige Mischkörper lassen sich aufbauen, z. B. aus Flachstäben, die nicht nur längs, sondern auch hinsichtlich ihrer Querschnitte parallelisiert sind. Allgemein gilt für Mischkörper, daß (auf allen Schnittrichtungen mit Doppelbrechung) die große Achse der wirksamen Indexellipse der bevorzugten Dimension des Gefüges parallel geht, also z. B. die Strichrichtung der Stäbe oder Plattenebenen kennzeichnet.

Die Stärke der Doppelbrechung eines Mischkörpers hängt von dem Unterschied der Brechzahlen n_1 und n_2 und den Teilvolumina δ_1 und δ_2 der beiden Anteile (es gilt $\delta_1 + \delta_2 = 1$) ab, welche Umstände die Hauptbrechzahlen des Mischkörpers n_a und n_o und demnach auch, als ihre Differenz $n_a - n_o$, das Maß der Doppelbrechung bestimmen. Es gilt nach Wiener (bei farblosen Anteilen) für den Zylindermischkörper:

$$(n_a^2 - n_o^2)_F = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\delta_1 + 1) n_2^2 + \delta_2 n_1^2},$$

für den Schichtenmischkörper:

$$(n_a^2 - n_o^2)_F = -\frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{\delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2},$$

wobei der Index F anzeigen soll, daß es sich um Formdoppelbrechung handelt.

Aus einer näheren Betrachtung der Formeln folgt zunächst, daß der Zylindermischkörper grundsätzlich positiv, der Schichtenmischkörper aber negativ doppelbrechend sein muß. Denn da $n_1^2 - n_2^2$ im Zähler beider Formeln im Quadrat erscheint, so behält es stets positiven Wert. Ferner erreicht die Doppelbrechung unter sonst gleichen Verhältnissen ein Maximum, wenn die Teilvolumina beider Anteile gleich sind, also $\delta_1 = \delta_2 = 0{,}5$ ist; denn dann gewinnt $\delta_1 \delta_2$ im Zähler den Höchstwert 0,25.

Besteht der Mischkörper wie bei Gelen (s. unten) aus einem festen Anteil von der Brechzahl n_1 mit einem zusammenhängenden Lückenwerk, so kann man seine Doppelbrechung durch Imbibition mit Flüssigkeiten verschiedener Brechzahl ändern. Variiert man nämlich n_2 innerhalb eines genügenden Bereiches, der n_1 als etwa mittleren Wert einschließt, und trägt auf der Abszisse n_2, auf der Ordinate die jeweilige Doppelbrechung $D = n_a - n_o$ ab, und zwar bei positivem Vorzeichen oberhalb, bei negativem unterhalb der Abszisse, so erhält man eine hyperbolische Formdoppelbrechungskurve (Fig. 8)[1]). Der Gang der Kurve lehrt nun, daß zunächst die Doppelbrechung sinkt in dem Maße, wie n_2 sich n_1 annähert, dann — am Fußpunkt der Kurve —, wo $n_2 = n_1$ (optische Homogenisierung des Mischkörpers) 0 wird und schließlich wieder ansteigt in dem Maße, als $n_2 > n_1$ wird (Fig. 8).

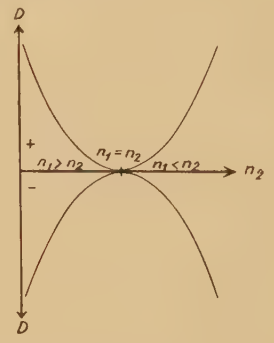


Fig. 8. Formdoppelbrechungskurve eines positiven (oben) und eines negativen (unten) Mischkörpers; D Doppelbrechung, n_1 Brechzahl des festen Anteiles, n_2 veränderliche Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit.

Das Volumverhältnis der beiden Anteile δ_1 und δ_2 spricht sich in der Durchbiegung der Formdoppelbrechungskurve aus (Fig. 9a): bei $\delta_1 = \delta_2$ hat die Kurve maximale Durchbiegung; gelangt der eine oder andere Anteil volumenmäßig ins Übergewicht ($\delta_1 \lesseqgtr \delta_2$), so flacht sie sich ab, und sie entartet zu einer Geraden auf der Abszisse, wenn $\delta_2 = 0$, also der Mischkörper lückenlos geworden ist. Bei fortschreitender Verengerung der Lücken, ausgehend von einem Zustand, bei dem $\delta_1 < \delta_2$, steigt also die Doppelbrechung des Mischkörpers zunächst bis zu einem Maximum ($\delta_1 = \delta_2$), um dann bis auf 0 abzusinken (Fig. 9b).

Auch die Dispersion der Formdoppelbrechung (Fig. 10) ist von gewissen Einfluß auf die Durchbiegung der Kurven. Nimmt man einmal an, fester Anteil (0) und imbibierende Flüssig-

[1]) Die Achse der Hyperbel steht schief zur Ordinatenachse, und zwar beim Zylindermischkörper nach rechts, beim Stäbchenmischkörper nach links geneigt. Jedoch kommt dieses Verhalten bei der üblichen Darstellung nicht zum Ausdruck, weil die kleinen Werte der Formdoppelbrechung in 50—1000-facher Überhöhung aufgetragen werden müssen, was die Neigung unmerklich macht. Wenn experimentell gefundene Formdoppelbrechungskurven sichtbare Neigung zeigen, so hat das also andere Gründe, hängt vermutlich mit den Polaritätsverhältnissen der verwendeten Flüssigkeiten zusammen (Frey-Wyssling, Analyse der Formdoppelbrechungskurven, Kolloid-Z. **90**, 33—40).

keiten (z. B. F_1, F_2, F_3) hätten parallel verlaufende Dispersionskurven (Fig. 10a), so müßte die Kurve einer geeigneten Flüssigkeit die des Objektes decken. Das heißt, die Doppelbrechung würde für alle Farben gleichzeitig aufgehoben; es hätten dann die Formdoppelbrechungskurven für die verschiedenen Farben einen gemeinsamen Fußpunkt (Fig. 10b). Im übrigen fielen die Kurven aber nicht zusammen; denn obwohl die Differenz $n_1 - n_2$ gemäß der gemachten Annahme für alle Farben gleich bliebe, so muß doch die für die Stärke der Doppelbrechung maßgebende Größe $(n_1^2 - n_2^2)^2$ mit steigendem n_1 und n_2, also mit abnehmender Wellenlänge anwachsen; d. h. die Kurve für Blau (b) ist am stärksten durchgebogen, die für Rot (r) am wenigsten (Fig. 10b).

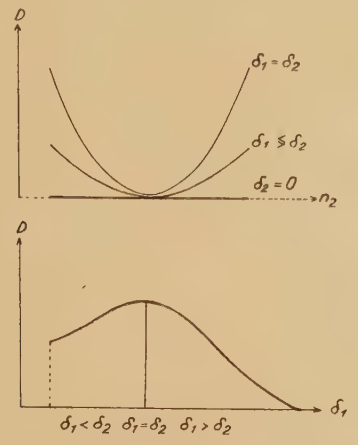


Fig. 9. Abhängigkeit der Formdoppelbrechung von den Teilvolumina δ_1 des festen und δ_2 des flüssigen Anteiles des Mischkörpers: a Formdoppelbrechungskurven eines (positiven) Mischkörpers für $\delta_1 = \delta_2$, $\delta_1 \gtrless \delta_2$, $\delta_2 = 0$; b Gang der Formdoppelbrechung bei zunehmendem δ_1 (Lückenverengung). D Doppelbrechung, n_2 Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit. (Nach Schmidt a. a. O. 1939.)

Tatsächlich ändert sich aber die Differenz $n_1 - n_2$ mit der Farbe, da feste Körper erfahrungsgemäß kleinere Dispersion der Lichtbrechung haben als Flüssigkeiten; d. h. die Dispersionskurven von Objekt und Flüssigkeit gehen nicht parallel, sondern schneiden sich bei der Wellenlänge, für die Gleichheit von n_1 und n_2 besteht. Betrachtet man z. B. (Fig. 10c) die Verhältnisse bei der Imbibition für drei Flüssigkeiten mit den Brechzahlen $n_D F_1$, $n_D F_2$ und $n_D F_3$, so schneidet die Dispersionskurve des Objektes (*O*) die der Flüssigkeit F_1 im Blau, der Flüssigkeit F_2 im Grün und der Flüssigkeit F_3 im Rot. Es wird also mit steigender Brechzahl n_D der imbibierenden Flüssigkeit die Doppelbrechung des Mischkörpers für die verschiedenen Farben nacheinander, in der spektralen Folge von Blau nach Rot (in Richtung steigender Wellenlänge) aufgehoben. Das heißt, die Fußpunkte der Kurven für die verschiedenen Farben fallen nicht zusammen, werden vielmehr mit zunehmender Wellenlänge nach rechts verschoben (Fig. 10d).

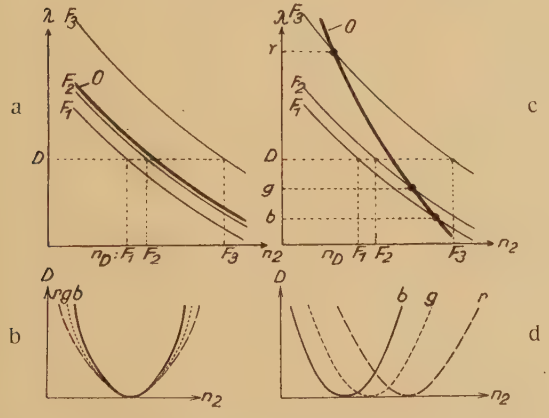


Fig. 10. Dispersion der Formdoppelbrechung: Teilbild a Dispersionskurven von Objekt (O) und durchtränkenden Flüssigkeiten (F_1, F_2, F_3), parallel verlaufend angenommen; Teilbild b die entsprechenden Formdoppelbrechungskurven für rotes (r), grünes (g) und blaues (b) Licht; Teilbild c der tatsächliche Gang der Dispersionskurven von Objekt und Flüssigkeiten: die Kurve des Objektes schneidet die der Flüssigkeiten; Teilbild d die dazu gehörigen Formdoppelbrechungskurven. λ Wellenlänge, n_2 Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit, D Natriumlicht, n_D: F_1, F_2, F_3 die n_D Werte der drei Flüssigkeiten. (b und d nach Ambronn-Frey 1926 und Schmidt 1934 a. a. O.)

Demnach sollte Formdoppelbrechung bei optischer Homogenisierung des Mischkörpers nur im einfarbigen Licht völlig verschwinden können; bei Beobachtung im weißen Licht müßten, sobald für eine Farbe Isotropie besteht, abweichende Polarisationsfarben auftreten, die freilich bisher bei Mischkörpern mit reiner Formdoppelbrechung noch nicht beobachtet wurden, vermutlich weil die Erscheinungen zu lichtschwach sind[2]).

Auch die geordneten Geltexturen müssen als Mischkörper mit submikroskopischer anisodiametrischer Lockerstruktur formdoppelbrechend sein; es läßt sich, wie man leicht versteht, die Fibrille als abgeleiteter Zylindermischkörper

[2]) In gewissen Fällen (Tonerdefasern) war auch im monochromatischen Licht die Formdoppelbrechung nicht zum Verschwinden zu bringen; hier nehmen Ambronn-Frey an, daß die Imbibitionsflüssigkeit auf der Oberfläche des festen Anteils verdichtet werde, also ein Gefälle in der Brechzahl bestehe, das ein Gleichwerden von n_1 und n_2 unmöglich mache. Vielleicht liegt aber hier schwache Eigendoppelbrechung vor.

(Fig. 11b), die Folie als abgeleiteter Schichtenmischkörper (Fig. 11c, d) auffassen. Demnach ist die Formdoppelbrechung einer Fibrille stets positiv einachsig, die einer Folie stets negativ einachsig mit der optischen Achse parallel der Drehachse der Textur. Und der Film mit unterschiedlicher anisodiametrischer Textur auf allen drei Hauptstrichrichtungen hat zweiachsige Formdoppelbrechung.

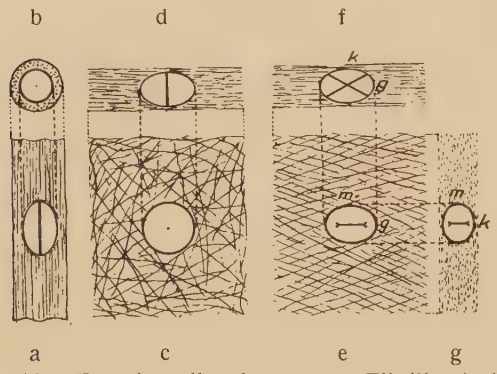


Fig. 11. Formdoppelbrechung von Fibrille (a, b): positiv einachsig, Folie (c, d): negativ einachsig und Film (e, f, g): positiv zweiachsig. k, m, g, die Achsen der Indikatrix nach steigender Größe geordnet; × optischen Achse,)—(Achsenebene.

Die nähere Beschaffenheit der Formdoppelbrechung eines Filmes ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Die großen Achsen der wirksamen Indexellipsen gehen jeweils der Strichrichtung der Molekeln parallel, stehen also auf den verschiedenen Ansichten (Fig. 11e, f, g) so, wie es dargestellt ist. Die stärkste Doppelbrechung, d. h. die größte Differenz der Ellipsenachsen muß auf dem Schnitt senkrecht zur Fläche und parallel der bevorzugten Verlaufsrichtung der Molekeln (Fig. 11f) herrschen, weil hier die Anisodiametrie der Textur das Höchstmaß erreicht. Damit ist dieser Schnitt als die Ebene der optischen Achsen gekennzeichnet, die bekanntlich die stärkste Doppelbrechung besitzt, d. h. den größten (*g*) und den kleinsten (*k*) Hauptdurchmesser der dreiachsigen Indikatrix als Achsen ihrer Indexellipse enthält. Die Ebene der optischen Achsen steht also im Film senkrecht zur Fläche und parallel zur bevorzugten (bzw. mittleren) Richtung der Molekeln. Die mittlere Achse (*m*) geht senkrecht zur Achsenebene (Fig. 11e, g). Nach dem Gesagten muß auf den Schnitten Fig. 11e und g ein Achsenbild zu beobachten sein. Da nun auf dem Schnitt Fig. 11g gemäß der geringsten Ausprägung der Anisodiametrie der Film die schwächste Doppelbrechung hat, so muß auf ihm der kleinere Achsenwinkel auftreten. Das heißt der Film ist positiv zweiachsig formdoppelbrechend mit der ersten Mittellinie (der Halbierenden des spitzen Achsenwinkels) nach der bevorzugten Verlaufsrichtung der Molekeln und mit der Achsenebene senkrecht zur Fläche.

Aus dem Nachweis der Formdoppelbrechung an Hand des Imbibitionsverfahrens ergeben sich folgende Schlüsse: 1. Anwesenheit von Formdoppelbrechung bezeugt das Vorhandensein einer submikroskopischen anisodiametrischen Lockertextur; 2. bei optischer Einachsigkeit liegt Fibrille oder Folie vor, die sich an Hand des Vorzeichens (bezogen auf die optische Achse) unterscheiden lassen; 3. bei optischer Zweiachsigkeit besteht Filmtextur; 4. in allen Fällen liefert die große Achse der wirksamen Indexellipse die bevorzugte Dimension in der Textur, also die (mittlere) Strichrichtung der Molekeln (s. S. 140).

Während Wiener der Ansicht war, daß auch ein aus einem einzelnen Element bestehender Körper als Mischkörper aufgefaßt werden könne, da er immer aus Atomen aufgebaut sei, die durch Zwischenräume getrennt wären, vertreten neuere Autoren die Meinung, daß einzelne Fadenmolekeln für den Aufbau eines Mischkörpers nicht in Frage kommen; dessen Anteile sollten vielmehr echte Phasengrenzen besitzen. Besteht die letzte Auffassung zu Recht, so bezeugt Nachweis von Formdoppelbrechung die Anwesenheit einer Textur aus Bündeln von Fadenmolekeln.

Hinsichtlich der Stärke der Doppelbrechung gelten die Wiener'schen Formeln betreffend die idealen Mischkörper nur annähernd für die Grundtexturen, da deren Aufbau meist nicht die strenge Regelmäßigkeit, auch nicht die durchgehenden Stäbe oder Platten besitzt, die dort Voraussetzung sind. Kennt man, wie bei einer künstlich hergestellten Textur, die Volumina und Brechzahlen der beiden Anteile, dann gibt die Stärke der Doppelbrechung einen Anhalt für die Güte der Orientierung: sie ist um so besser, je mehr der gefundene Wert sich dem von der Formel verlangten nähert.

Wenn man andererseits durch Quellung oder Schrumpfung das Teilvolumen δ_2 einer Textur über einen genügenden Bereich ändern kann, so besteht (bei Durchtränkung mit der gleichen Flüssigkeit) in dem Zustand höchster Formdoppelbrechung Gleichheit der Teilvolumina δ_1 und δ_2, die sich dann aus dem Volumen des ganzen Mischkörpers berechnen lassen. Angaben über die Ausmaße der einzelnen Elemente der Textur lassen sich dagegen nicht machen, da die Formeln keine darauf bezüglichen Faktoren enthalten.

Es gibt einige Fälle, in denen Formdoppelbrechung durch Zusammenpressen der Textur aufgehoben werden kann, was die Lücken vorübergehend oder dauernd zum Schließen bringt. Auch ist ein Fall bekannt (Zahnschmelz), in dem das Lückenwerk durch Wachstum des Gefüges allmählich verengt und schließlich geschlossen wird, wobei die Formdoppelbrechung zunächst ansteigt (bis $\delta_1 = \delta_2$) und dann wieder bis zum Schwund absinkt. Schließlich kann man auch durch Herauslösen eines Teiles des Gefüges die bestehenden Lücken vergrößern oder gar erst die Lockertextur erzeugen (teilweises Entkalken von Zahnschmelz). Auch durch Druck auf eine geschlossene Textur lassen sich Lücken eröffnen und Formdoppelbrechung erzeugen.

Die Imbibition soll mit Flüssigkeiten erfolgen, die chemisch indifferent sind, und auch keine Quellung hervorrufen.

4. Eigendoppelbrechung.

Ganz allgemein kommt den geordneten Geltexturen auch Eigendoppelbrechung zu. Sie ist eine Materialeigenschaft und gibt also nach Stärke und Vorzeichen wichtige Hinweise auf die stoffliche Natur des Objektes. Nach Aussage der theoretischen Physik (Cabannes) muß jede Molekel grundsätzlich als doppelbrechend gelten. Jedoch läßt sich die Doppelbrechung aus leicht verständlichen Gründen immer nur an geordneten Verbänden von Molekeln erforschen. Vielfach hat man den Nachweis von Eigendoppelbrechung auf Vorliegen von Micelltextur bezogen; dieser Schluß ist aber nicht bündig, da auch parallelisierte, aber nicht in Raumgitterstellung überführte Molekeln Eigendoppelbrechung zeigen, so bei Strömungsdoppelbrechung. Wenn auch engstes Aneinanderschließen von Molekeln ihr Einschnappen in Raumgitterstellung wahrscheinlich macht, so bleibt doch der sichere Nachweis von Micelltextur der röntgenographischen Untersuchung vorbehalten. Kennt man die Eigendoppelbrechung eines bestimmten Baustoffes und weiß man, daß ein vorliegendes Gebilde aus diesem Material besteht, so läßt sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, allein an Hand der Eigendoppelbrechung die Textur ermitteln.

Wenn Fadenmolekeln mit allen ihren entsprechenden Richtungen parallelisiert sind, so könnte die Optik des Ganzen das Verhalten der einzelnen Molekeln widerspiegeln, unter der Voraussetzung, daß durch das Zusammentreten der Molekeln — etwa zu Micelltextur — keine Änderung der Brechzahlen erfolgt. Schon die räumliche Ausgestaltung der Polypeptid-, -saccharid-, -nukleotid- usw. -molekeln spricht dagegen, daß sie optisch einachsig wären, verweist vielmehr auf Zweiachsigkeit, ebenso wie das zweiachsige Verhalten von Filmen aus parallelisierten Bandmolekeln. Wenn also gewisse Geltexturen optisch einachsig sind, so ist das auf statistischen Ausgleich der beiden wirksamen Brechzahlen in der Schnittebene senkrecht zur optischen Achse zu beziehen. Für die folgende Betrachtung kann man aber die zweiachsigen Molekeln in erster Annäherung als einachsig ansehen mit der optischen Achse nach der Länge und als positiv und negativ hinsichtlich dieser Richtung unterscheiden.

Wie ohne weiteres verständlich, wird eine Fibrille aus positiven Molekeln positiv einachsig eigendoppelbrechend sein mit der optischen Achse nach der Länge der Fibrille und also auch der Molekeln (Fig. 12a), eine aus negativen Molekeln entsprechend negativ einachsig (Fig. 12b). Bei einer Folie dagegen ist das Vorzeichen der Textur gegensätzlich zu dem der Molekeln, so daß also eine Folie aus positiven Molekeln negativ einachsig (Fig. 12c), eine aus negativen Molekeln positiv einachsig ist (Fig. 12d): es steht nämlich die optische Achse der Eigendoppelbrechung — wegen des wirren Feinbaues in der Fläche — senkrecht zu dieser und also auch zur Länge der Molekeln.

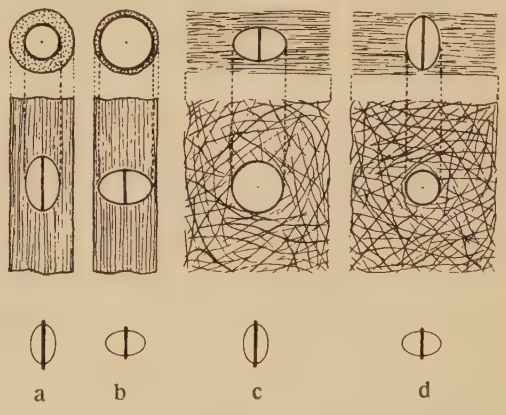


Fig. 12. Eigendoppelbrechung: Fibrille aus positiven (a) und negativen (b) Molekeln, Folie aus positiven (c) und negativen (d) Molekeln. Die Doppelbrechung der Molekeln ist unten angegeben. Bei der Fibrille ist das Vorzeichen von Molekeln und Textur gleich, bei der Folie umgekehrt!

Beim Film ist die Eigendoppelbrechung zweiachsig, weil die Molekeln in den drei ausgezeichneten Texturebenen verschieden geschnitten und angeordnet erscheinen und also mit verschiedener Stärke ihrer Doppelbrechung wirken.

Betrachten wir zuerst einen Film aus positiven Molekeln (Fig. 13a, b, c): die Doppelbrechung ist am stärksten auf dem Querschnitt parallel der mittleren Verlaufsrichtung der Molekeln (Fig. 13b), weil diese hier annähernd längs getroffen werden und ihre Projektion auf die Sehfeldebene keine oder nur geringe Überschneidung darbietet.

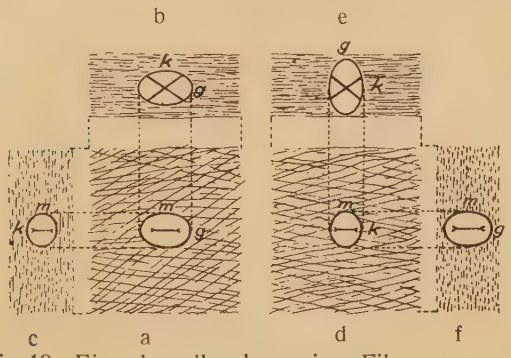


Fig. 13. Eigendoppelbrechung eines Filmes aus positiven (a, b, c) und aus negativen (d, e, f) Molekeln; k, m, g die Achsen des Indexellipsoids nach steigender Größe geordnet; ausgezogen die optischen Achsen,)—(Achsenebene.

Der Schnitt 13b enthält also die Ebene der optischen Achsen (mit den Ellipsoidachsen *k* und *g*) und wegen des positiven Vorzeichens der Molekeln geht die große Achse der wirksamen Indexellipse der Oberfläche parallel. Auf dem Schnitt senkrecht zur mittleren Strichrichtung der Molekeln (Fig. 13c) wird die Doppelbrechung am kleinsten, weil die Molekeln hier fast quer getroffen werden; die große Achse der wirksamen Indexellipse (*m*) zieht parallel der Filmoberfläche, weil die Molekeln in dieser Ebene geneigt sind. Der Schnitt Fig. 13a muß also die mittlere Doppelbrechung darbieten und aus der Lage und Form der Indexellipse in b und c folgt die von a. Das heißt der Film aus positiven Molekeln ist positiv zweiachsig mit der ersten Mittellinie in Richtung der mittleren Strichrichtung der Molekeln und der Achsenebene senkrecht zur Filmfläche. Auf Grund entsprechender Betrachtung erweist sich ein Film aus negativen Molekeln als negativ zweiachsig mit der zweiten Mittellinie parallel der mittleren Strichrichtung der Molekeln und der Achsenebene senkrecht zur Filmfläche (Fig. 13d, e, f).

5. Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung.

Da Fadenmolekeln stets doppelbrechend sind, so überlagern sich bei den geordneten Texturen Form- und Eigendoppelbrechung zur Gesamtdoppelbrechung. Es können zusammenwirken: positive Form- und positive Eigendoppelbrechung (Fig. 14a), positive Form- und negative Eigendoppelbrechung (Fig. 14b), negative Form- und negative Eigendoppelbrechung (Fig. 14c) und negative Form- und positive Eigendoppelbrechung (Fig. 14d). Das Vorzeichen der Gesamtdoppelbrechung muß bei a stets positiv, bei c stets negativ sein; bei b und d hängt es von dem Kräfteverhältnis der beiden Doppelbrechungen gegensätzlichen Vorzeichens ab, ob die Gesamtdoppelbrechung positiv oder negativ ist oder ob, bei gleicher Stärke von Form- und Eigendoppelbrechung, Isotropie eintritt.

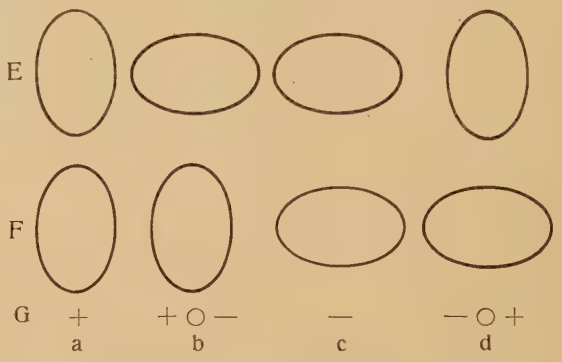


Fig. 14. Die vier Möglichkeiten des Zusammenwirkens von Form- (F) und Eigendoppelbrechung (E) und das resultierende Vorzeichen der Gesamtdoppelbrechung (G).

Wie bei den verschiedenen Texturen die Verhältnisse im einzelnen liegen, ergibt sich aus der Vereinigung des früher gebrachten Verhaltens der beiden Arten von Doppelbrechung (Fig. 15—17). Man ersieht, daß die Achsen der Indikatrix für Form- und Eigendoppelbrechung parallel gehen und also für alle Schnitte mit Doppelbrechung

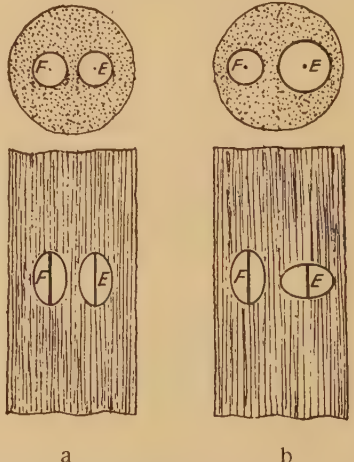
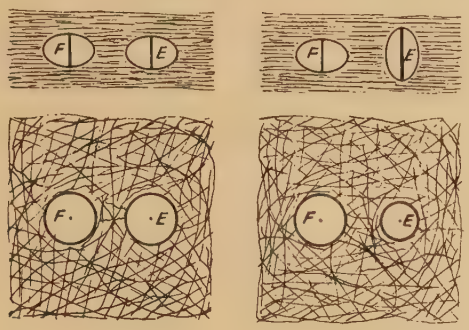
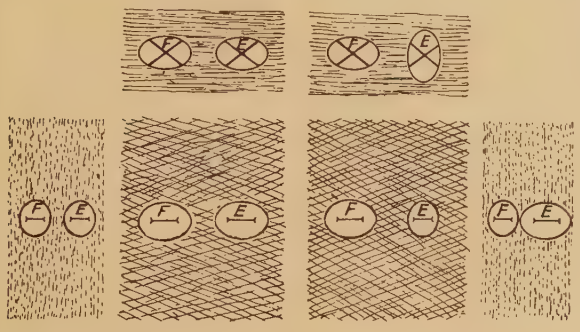


Fig. 15. Gesamtdoppelbrechung einer Fibrille a aus positiven, b aus negativen Molekeln. F Form-, E Eigendoppelbrechung.



a b

Fig. 16. Gesamtdoppelbrechung einer Folie a aus positiven, b aus negativen Molekeln. F Form-, E Eigendoppelbrechung.

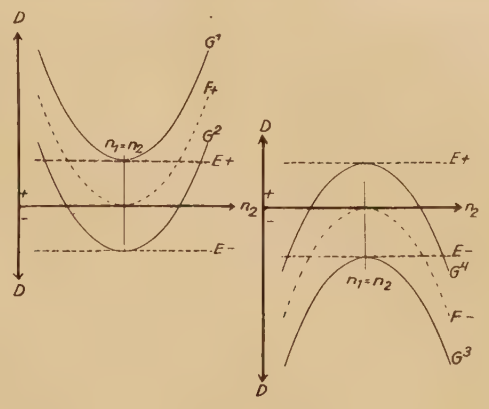


a b

Fig. 17. Gesamtdoppelbrechung eines Filmes a aus positiven, b aus negativen Molekeln. F Form-, E Eigendoppelbrechung. × optische Achsen,)—(Achsenebene.

die Schwingungsrichtungen sich decken, sei es, daß die große und die kleine Achse der wirksamen Indexellipsen gleichsinnig (Fig. 15a, 16a, 17a) oder gekreuzt (Fig. 15b, 16b, 17b) verlaufen. Die Gesamtdoppelbrechung (*G*) setzt sich aus Form- (F) und Eigendoppelbrechung (*E*) additiv zusammen, so daß die Beziehungen gelten: $G = F + E$; $F = G - E$; $E = G - F$, wobei das Vorzeichen von Form- und Eigendoppelbrechung zu beachten ist.

Die Analyse der Gesamtdoppelbrechung geschieht im Durchtränkungsversuch. Wie früher erläutert, folgt dabei die Formdoppelbrechung einer hyperbolischen Kurve, deren Fußpunkt auf der Abszisse liegt (s. S. 140); die im Versuch unverändert bleibende Eigendoppelbrechung dagegen erscheint als Gerade, parallel der Abszisse. Form- (*F*) und Eigendoppelbrechung (*E*) können gemeinsam im positiven (Fig. 18a oben) oder im negativen Gebiet (Fig. 18b unten) oder aber in gegensätzlichen Gebieten (Fig. 18a unten und b oben) auftreten. Die Kurve der Gesamtdoppelbrechung (*G*, Fig. 18) kommt nun stets so



a b

Fig. 18. Gesamtdoppelbrechungskurven (G): a beim Zusammenwirken von positiver Formdoppelbrechung (F) mit positiver (G^1) und mit negativer (G^2) Eigendoppelbrechung; b beim Zusammenwirken von negativer Formdoppelbrechung mit negativer (G^3) und positiver (G^4) Eigendoppelbrechung. D Doppelbrechung, n_2 Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit.

zustande, daß der Fußpunkt der Formdoppelbrechungskurve *F* unter Erhaltung seines Abszissenwertes auf die Linie der mitwirkenden Eigendoppelbrechung verlagert wird; am Fußpunkt der Gesamtdoppelbrechungskurve, für den $n_1 = n_2$, also die Formdoppelbrechung aufgehoben ist, liegt die Eigendoppelbrechung rein vor. So erhält man beim Zusammenwirken von positiver Form- und Eigendoppelbrechung die Kurve G_1 der Gesamtdoppelbrechung, bei Überlagerung von positiver Form- und negativer Eigendoppelbrechung die Kurve G_2, bei Betätigung von negativer Form- und Eigendoppelbrechung die Kurve G_3 und schließlich bei Anwesenheit von negativer Form- und positiver Eigendoppelbrechung die Kurve G_4. Bei gleichem Vorzeichen von Form- und Eigendoppelbrechung (Kurve 1 und 3) tritt im Imbibitionsversuch nur eine Senkung der Doppelbrechung ein; bei entgegengesetztem Vorzeichen von Form- und Eigendoppelbrechung schneidet die Kurve der Gesamtdoppelbrechung die Abszisse in zwei Punkten, d. h. das Vorzeichen kehrt sich zweimal um (Kurve 2: +, —, +; 4: —, +, —). An den Schnittpunkten heben sich Form- und Eigendoppelbrechung gleicher Stärke kraft gegensätzlichen Vorzeichens auf.

Kurve 1 entspricht dem Verhalten einer Fibrille und eines Filmes aus positiven Molekeln, Kurve 2 desgleichen aus negativen Molekeln, Kurve 3 und 4 dem Verhalten einer Folie aus positiven bzw. negativen Molekeln; dabei ist das Vorzeichen einachsiger Doppel-

brechung auf die optische Achse, das zweiachsiger auf die erste Mittellinie bezogen. Dort wo zwei Texturen durch die gleiche Kurve wiedergegeben werden, lassen sie sich nach Einachsigkeit oder Zweiachsigkeit unterscheiden.

Die Abhängigkeit der Durchbiegung der Formdoppelbrechungskurve von dem Volumverhältnis der beiden Anteile des Mischkörpers δ_1 und δ_2 muß sich auch in der Gesamtdoppelbrechung bemerkbar machen. Änderung dieses Verhältnisses zieht aber weiter eine Änderung der Eigendoppelbrechung nach sich, da etwa bei Lückenverengung (durch Wachstum des Gefüges oder Schrumpfung) die Menge des festen Anteils in der Einheit der Schicht (also die absolute Eigendoppelbrechung) anwächst. Geht man also von einem Verhältnis $\delta_1 < \delta_2$ aus, so steigt zunächst die Formdoppelbrechung bis zu einem Maximum ($\delta_1 = \delta_2$) und sinkt dann wieder ab, während die Eigendoppelbrechung stetig ansteigt. Das heißt, die Gesamtdoppelbrechungskurve ändert nicht nur ihre Durchbiegung in der kennzeichnenden Art (s. S. 140/41), sondern ihr Fußpunkt entfernt sich stetig von der Abszisse (Fig. 19). Besonders auf-

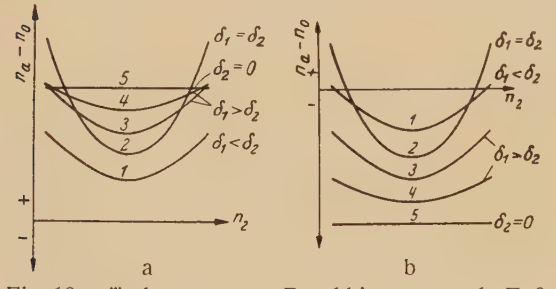


Fig. 19. Änderung von Durchbiegung und Fußpunkt der Gesamtdoppelbrechungskurven bei Lückenverengerung, und zwar a beim Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung gleichen (positiven) Vorzeichens, b beim Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung gegensätzlichen Vorzeichens (positive Form- und negative Eigendoppelbrechung). n_a—n_o Doppelbrechung; 1, 2, 3, 4, 5 die Kurven bei fortschreitender Lückenverengung; δ_1 Volum des festen Anteils des Mischkörpers, δ_2 der durchtränkenden Flüssigkeit. (Nach Schmidt 1939 a. a. O.)

fallend wird der Einfluß solcher Umstände beim Entquellen von Fasern, deren negative Eigendoppelbrechung im gequollenen Zustand von der positiven Formdoppelbrechung überkompensiert wird, während beim Entquellen die Formdoppelbrechung so stark sinkt, daß die negative Eigendoppelbrechung zum Vorschein kommt: so kehren sumachgegerbte Fasern ihr Vorzeichen um, wenn man sie aus Wasser in Alkohol bringt oder trocknen läßt (Fig. 20).

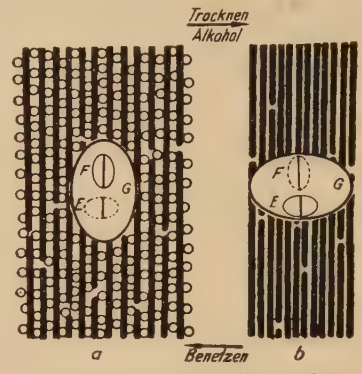


Fig. 20. Entquellen einer sumachgegerbten Kollagenfaser durch Trocknen oder Alkohol unter Wechsel des Vorzeichens: E Eigen-, F Form-, G Gesamtdoppelbrechung. Die jeweils schwächere Komponente ist durch punktierte Indexellipse gekennzeichnet; Wasser als Kreise angedeutet. (Nach Schmidt 1939 a. a. O.)

Die Dispersion der Gesamtdoppelbrechung setzt sich aus jener der Form- und der Eigendoppelbrechung zusammen. Die erste bedingt, daß die Fußpunkte der Gesamtdoppelbrechungskurven für die verschiedenen Farben horizontal (mit steigender Wellenlänge nach rechts), die zweite, daß sie vertikal verschoben werden (unter Erhaltung ihres Abszissenwertes), und zwar nimmt bei normaler Dispersion der Eigendoppelbrechung der Abstand von der Abszisse mit steigender Wellenlänge zu (Fig. 21).

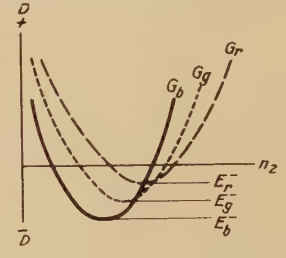


Fig. 21. Dispersion der Gesamtdoppeibrechung beim Zusammenwirken von positiver Form- und negativer Eigendoppelbrechung. G_b, G_g, G_r Gesamtdoppelbrechungskurven für blaues, grünes und rotes Licht; E_b, E_g, E_r Eigendoppelbrechung für blaues, grünes und rotes Licht; D Doppelbrechung, n_2 Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit. (Nach Schmidt 1934 a. a. O.)

Diese Umstände machen sich bei Objekten mit gegensätzlichem Vorzeichen von Form- und Eigendoppelbrechung (Fig. 21) in der Nähe der Schnittpunkte der Gesamtdoppelbrechungskurve mit der Abszisse bei Beobachtung im weißen Licht auffällig bemerkbar: da die Isotropie für eine Farbe nach der andern eintritt, so zeigt sich eine Folge abweichender Polarisationsfarben, die um so auffälliger wird, je mehr

Objekt und Flüssigkeit sich in der Dispersion unterscheiden.

Ermittelt man die beiden wirksamen Brechzahlen der Eigendoppelbrechung n_{gE} und n_{kE} eines Mischkörpers bekannter Schichtdicke d (durch Vergleich mit imbibierenden Flüssigkeiten bekannter Brechzahl nach Becke's Verfahren in polarisiertem Licht) und mißt ferner den Gangunterschied der Eigendoppelbrechung Γ_E (am Fußpunkt der Gesamtdoppelbrechungskurve), so läßt sich auch der Anteil des doppelbrechenden Gefüges d_1 und der isotropen Lücken d_2 an der Schichtdicke ermitteln: denn da nach der allgemeinen Beziehung zwischen Doppelbrechung, Gangunterschied und Dicke der wirksamen Schicht $n_{gE} - n_{kE} = \frac{\Gamma_E}{d_1}$, so ist die Dicke $d_1 = \frac{\Gamma_E}{n_{gE} - n_{kE}}$; mißt man $d = d_1 + d_2$ mikrometrisch, so erhält man den Anteil der Lücken an der Schichtdicke zu $d_2 = d - d_1$.

6. Ermittelung der Grundtexturen an Hand des künstlichen Dichroismus.

Ein sehr bequemes Verfahren zur Ermittelung der Strichrichtung der Molekeln stellt der künstliche Dichroismus dar, den man verschiedenen Fasern usw. durch Behandlung mit organischen Farbstoffen, Metallen wie Gold und Silber, auch mit Nichtmetallen erteilen kann. Solche Objekte zeigen dann Unterschiede der Farbe (oder des Farbtones) für das nach den beiden Achsen der wirksamen Indexellipse hindurchgehende Licht; um das zu beobachten, stellt man die beiden Achsen nacheinander der Schwingungsrichtung des allein eingeschalteten Polarisators parallel. Während Gold- und Silberdichroismus wohl bei Texturen aus jedem Material erzeugt werden kann, sprechen Farbstoffe und Nichtmetalle jeweils nur bei bestimmten Objekten an, z. B. Jod bei Zellulose und Chitin, nicht aber bei Protein. Die Ursache dieses Dichroismus kann hier unerörtert bleiben; jedoch sei noch erwähnt, daß das eingelagerte färbende Material sich auch in der Doppelbrechung bemerkbar macht; z. B. erzeugt bei Chitinfasern Kongorot positive, Trypanblau dagegen negative Doppelbrechung, was das Vorzeichen der Gesamtdoppelbrechung gegenüber dem ungefärbten Material ändern kann (Fig. 22).

Das Verfahren zur Ermittelung der Strichrichtung der Molekeln beruht nun darauf, daß man beachtet, welche Farbe einer bestimmten Schwingungsrichtung einer bekannten Textur zugeordnet ist, also etwa der Länge einer Faser, die zugleich die Strichrichtung der Molekeln angibt. Prüft man nun andere Objekte unbekannter Textur mit dem gleichen Farbstoff, so läßt sich auf Grund des angegebenen Zusammenhangs auch hier die Strichrichtung der Molekeln erkennen. Das Verfahren ist unabhängig von dem Imbibitionszustand des Objektes und also auch vom Vorzeichen der Gesamtdoppelbrechung.

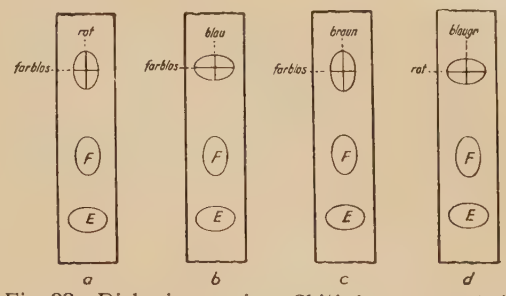


Fig. 22. Dichroismus einer Chitinfaser erzeugt durch Kongorot (a), Trypanblau (b), Jod (c) und Gold (d). Die Farbe des nach der betreffenden Schwingungsrichtung durchgelassenen Lichtes ist angegeben. E Eigen-, F Formdoppelbrechung; die obere Ellipse gibt die durch die orientierte Einlagerung des färbenden Stoffes bedingte Doppelbrechung wieder (bei Einschluß der Faser in Kanadabalsam). (Nach Schmidt 1939 a. a. O.)

Schrifttum.

Für nähere Angaben sei verwiesen auf: Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926); W. J. Schmidt, Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Abderhalden, Handb. biol. Arbeitsmethoden, Abt. 5, Teil 10 (1934), 435—665; Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe. Verh. deutsch. zool. Ges. (1939), 303—389.

Diskussionsbemerkungen:

Fricke (Stuttgart): Man sollte die polarisationsoptischen Methoden noch mehr einsetzen, um ein bisher stark vernachlässigtes Gebiet aus dem Fragenkomplex der adsorptiv und katalytisch aktiven Stoffe, nämlich das der Sekundärstruktur (Zusammenlagerung bzw. Verwachsung der Primärteilchen zu größeren Aggregaten) zu bearbeiten.

F. H. Müller (Leipzig): Bei Betrachtung der Wienerschen Überlegungen über die Formdoppelbrechung und ihr Zusammenwirken mit der Eigendoppelbrechung fragt man sich zwangsläufig, inwieweit diese Überlegungen noch gelten werden, wenn die eingebetteten Teilchen in die Größenordnung der Dimensionen einzelner Moleküle kommen. Es wäre dann das Molekül etwa als Teilchen von einem gewissen Brechungsindex, der leere Raum als Zwischenmedium vom Brechungsindex $n = 1$ anzusehen.

Wenn dies so ist, so läßt sich die Wiener'sche Formdoppelbrechung gleichsam auffassen als eine andersartige und relativ anschauliche Beschreibung der in der molekularen Theorie auftretenden Frage nach dem anisotropen inneren Feld. Die Eigendoppelbrechung des einzelnen Moleküls wäre dann durch seine optische Anisotropie im Gaszustand gegeben.

In der Flüssigkeit wird diese optische Anisotropie bekanntlich geändert, im allgemeinen herabgesetzt. Und diese Verminderung könnte ähnlich der Wirkung einer Formdoppelbrechung bei der dichten und durch ein elektrisches oder anderes Feld im Mittel orientierten Zusammenlagerung der Moleküle zur Flüssigkeit aufgefaßt werden (Kerr-Effekt). Entsprechendes würde sinngemäß auch für die Fadenmolekülpolymerisate mit Ordnungszustand gelten.

Hermans (Breda-Ginneken/Holland): Ich möchte bemerken, daß bei Imbibitionsversuchen mit gelartigen Mischkörpern neben Formdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung im üblichen Sinne noch eine dritte Art von Doppelbrechung in Erscheinung treten kann, die bisweilen sogar das ganze Bild beherrscht. Veränderungen in der Gesamtdoppelbrechung können dann nicht, entsprechend dem Wiener'schen Gesetze, allein durch die Veränderung des Brechungsindexes n_2 der einen Komponente des Mischkörpers beschrieben werden. Schon Ambronn und Moehring haben gelegentlich solche Anomalien beobachtet. — Wir fanden bei der Imbibition von Zellulosefäden mit einerseits Benzylalkohol und andererseits Aethylbromid eine deutlich verschiedene Doppelbrechung, obgleich das Brechungsvermögen beider Flüssigkeiten gleich ist und der Quellungsgrad konstant blieb. Eine richtige Wiener'sche Formdoppelbrechungskurve erhält man bei der Zellulose nur bei Auswahl ganz bestimmter Flüssigkeiten (hauptsächlich Alkohole).

Bei Versuchen von D. Vermaas-Utrecht konnten neuerdings solche Anomalien in besonders krasser Form nachgewiesen werden. Nitrozellulosefäden mit einer negativen Eigendoppelbrechung von $-32{,}2 \cdot 10^{-4}$ ergeben z. B. bei Imbibitionsversuchen die in Spalte 3 der untenstehenden Tabelle angegebenen Werte der Gesamtdo. In der vierten Spalte stehen die nach Wiener berechneten Werte und in der fünften die Differenz. (Der Quellungsgrad war immer nahezu 1,75 bis 1,80.)

Substanz	n	Do. beob.	Do. n. Wiener	Differenz
Xylol	1,495	+21,9	—18,0	+39,9
Toluol	1,497	+25,1	—17,6	+42,7
Benzol	1,501	+25,7	—18,0	+43,7
Tetrachloräthan .	1,497	—41,2	—18,2	—23,0
Äthylenbromid .	1,538	—38,0	—18,4	—19,6
Chlorbenzol . . .	1,525	+23,0	—18,0	+41,0

Diese Substanzen geben nur eine inter- und keine intramicellare Quellung, bilden daher keine „Verbindung" mit der Nitrozellulose. Die sehr großen Abweichungen müssen wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Moleküle der Imbibitionsflüssigkeit in den intermizellaren Räumen durch die polaren Kräfte der gerichteten Nitrozellulosemoleküle polarisiert bzw. ebenfalls zum Teil ausgerichtet werden. In den aromatischen Substanzen müßten dann die Ebenen der Benzolringe parallel den Zelluloseketten gerichtet werden.

Bei allen Imbibitionsversuchen wird man mit dem Auftreten dieser Erscheinung rechnen müssen und darauf ist bisher noch kaum hingewiesen worden.

Wèber (Königsberg): 1. Da die Gültigkeit der Wiener'schen Betrachtungen experimentell nur durch Variation des Zwischenmediums der Fadenmoleküle (n_2) geprüft werden kann, ist sie praktisch für Einzelmoleküle nicht prüfbar. Denn die Fadenmoleküle werden im allgemeinen nicht in genügend verschiedenen Lösungsmitteln löslich sein. In strukturierten Körpern aber haben wir bisher immer Formdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung nebeneinander gefunden. Wir bezeichnen als Formdoppelbrechung dabei den Anteil, der bei Variation von n_2 der Wiener-Formel folgt, als Eigendoppelbrechung den Anteil, der von der Variation von n_2 unabhängig ist. Das bedeutet, wir haben Mizellen, deren Zwischenräume genügend verschiedenen Imbibitionsflüssigkeiten zugänglich sind, in deren Inneres aber diese Flüssigkeiten nicht oder nur in geringerem — nicht genau überprüfbarem — Umfang eindringen. Die Eigendoppelbrechung entzieht sich also einer quantitativen Prüfung auf die Wiener'schen Gesetze. Die Eigendoppelbrechung aber wäre das, was man mit Herrn Müller als molekulare Formdoppelbrechung bezeichnen könnte.

2. Ich würde nie anstehen, eine Änderung der Doppelbrechung bei Quellungsänderung der Mizelle als Änderung der Eigendoppelbrechung zu bezeichnen. Es ist auch sonst bekannt, daß eine Mizelle, deren molekulare Zwischenräume leer oder aber mit Flüssigkeiten verschiedener Struktur, Polarisation usw. erfüllt sind, verschiedene Eigendoppelbrechung geben.

Kratky (Berlin): 1. Die Wiener'sche Doppelbrechung und die in molekulardispersen Systemen dadurch entstehende, daß zwischen die einzelnen Moleküle Quellungsmittel eingelagert wird, werden wohl meist nebeneinander auftreten, indem einerseits die Micellen (kristalline Bereiche) von Quellungsmittel umgeben sind, andererseits dieses auch in die Fransenbereiche eindringt.

2. Wir haben von den in verschiedenen Flüssigkeiten gequollenen regenerierten Nitrozellulosen, deren Doppelbrechungsanomalie Herr Hermans hervorhebt, Röntgendiagramme hergestellt (gemeinsam mit A. Sekora, in Erweiterung von Versuchen, wie sie Trillat angestellt hat), und dabei ergab sich, daß das Röntgendiagramm mit der Imbibitionsflüssigkeit wechselt. Wir haben es also offenbar meist mit definierten Additionsverbindungen zu tun (ganz analog den von Heß und Trogus unter Erhaltung der Faserstruktur hergestellten), die verständlicherweise eine ganz andere Eigendoppelbrechung zeigen wie die ursprüngliche Nitrozellulose. Formal kann man natürlich auch im Sinne der Deutung von Hermans davon sprechen, daß es die orientiert in die Mizellen eingelagerten Quellungsmittelmoleküle sind, welche eine zusätzliche Doppelbrechung bewirken.

Stuart (Dresden): Die von Herrn Hermans erwähnten Anomalien lassen sich verstehen, wenn man sich vorstellt, daß jedes Nitrozellulosemolekül von einer monomolekularen Hülle von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist und man das Kernmolekül einschließlich dieser Solvathülle als einheitliches Individuum betrachtet. Die Gesamtanisotropie dieses Gebildes hängt dann wesentlich mit von der Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle, also vom Lösungsmittel ab. Sie setzt sich zusammen aus der Form- und Eigenanisotropie sowohl des Kernmoleküls und der Hüllenmoleküle und schließlich der auf der Wechselwirkung von Kern und Hülle beruhenden, also als Formanisotropie zu bezeichnenden Anisotropie. Auf ein derartiges Gebilde kann man auch mit größerer Sicherheit als auf das isoliert betrachtete Nitrozellulosemolekül die Kontinuumstheorie anwenden.

Stuart (Dresden): Kontinuums- und molekulare Betrachtungsweise sind streng zu trennen. Dem Kolloid in Lösung ist die Kontinuumstheorie angemessen. Diese würde auch noch ein Teilchen von beliebig kleinen Abmessungen im Vakuum oder verdünnten Gase (Luft) erfassen, solange die Abstände der Teilchen eine Wechselwirkung untereinander ausschließen.

Um mit molekularen Größen rechnen zu können, muß man die Konstanten des Moleküls und die Ordnung der Nachbarn kennen. Trifft das zu, so kann man wie etwa im Kristall bekannter Struktur das innere Feld und daraus z. B. die Doppelbrechung als Folge einer nicht isotropen Anordnung der Gitterbausteine berechnen. Da wir in Flüssigkeiten die Ordnung (Nahordnung) der Moleküle nicht genügend kennen, können wir auch das innere Feld nur annähernd erfassen, so daß alle Berechnungen, z. B. bezüglich der künstlichen Doppelbrechung nur qualitative Bedeutung besitzen.

Dieselbe Einschränkung gilt aber auch, wenn wir die Kontinuumstheorie auf Moleküle in Flüssigkeiten oder Lösungen anwenden, sobald ihre Abmessungen vergleichbar mit denen der umgebenden Moleküle werden, die Umgebung also nicht mehr als Kontinuum behandelt werden kann. Da Fadenmoleküle quer zur Kette dieselben Abmessungen wie kleine Moleküle besitzen, ist bei allen Schlüssen aus der Kontinuumstheorie, also auch aus der Stäbchendoppelbrechung, eine gewisse Vorsicht am Platze, vgl. auch die Bemerkung zur Frage Hermans.

Friebe (Dresden): Ich möchte der Klarheit halber darauf hinweisen, daß die Bezeichnungen Folie und Film in der Kunststoff-Anstrichchemie in dem Sinne gebraucht werden, daß man unter Folie freitragende Häutchen, unter Film ein auf einer Unterlage festhaftendes Häutchen versteht.

Schmidt (Gießen), Schlußbemerkung: Wiener hat in seiner Theorie auch einzelne Molekeln als Elemente eines formdoppelbrechenden Mischkörpers zugelassen. Dieser Umstand ist in der Literatur der letzten Jahre mehrfach angerührt worden; ich habe ihn in meinen Ausführungen nicht näher behandelt, bin aber in der Niederschrift des Vortrages (siehe S. 142) etwas darauf eingegangen. Ich stimme Herrn Weber darin bei, daß eine experimentelle Prüfung dieser Frage auf große Schwierigkeiten stößt, und es scheint mir daher zur Zeit Sache des theoretischen Physikers zu sein, in eine nähere Diskussion dieser Angelegenheit einzutreten; in solchem Sinne begrüße ich die Ausführungen der Herren Müller und Stuart. Die von Herrn Hermans hervorgehobenen Verhältnisse stellen in der Tat eine Schwierigkeit für die Durchführung des Imbibitionsverfahrens dar: man soll immer erwägen, daß die Molekeln der imbibierenden Flüssigkeiten auf der Micelloberfläche orientiert werden können, und daß diese Orientierung möglicherweise von hier aus auf einen gewissen Bereich der imbibierenden Flüssigkeit in den Intermicellarlücken übergreift, also die Imbibitionsmasse doppelbrechend wird. Ein solcher Vorgang führt eine Veränderung der Eigendoppelbrechung des Systems herbei. In diesem Sinne sprechen auch die von Herrn Kratky vermerkten Unterschiede des Röntgendiagrammes bei regenerierten Nitrozellulosen, die in verschiedenen Flüssigkeiten gequollen sind. Auch die Brechzahl der imbibierenden Flüssigkeit kann sich durch Adsorption auf der Micelloberfläche ändern und es kann sich so ein Gefälle der Brechzahl im Imbibitionsmittel ausbilden [Vgl. M. Meyer und Frey-Wyssling, Helv. chim. Acta **18**, 1428—1435 (1936)]. Einwandfreier Nachweis von Formdoppelbrechung (ohne die erwähnten Komplikationen) verlangt, daß die mit einer bestimmten Flüssigkeit erzielte Änderung der Doppelbrechung sich auch mit anderen Flüssigkeiten gleicher Brechzahl aber abweichender chemischer Konstitution quantitativ erreichen läßt.

Die Bezeichnungen Film und Folie werden — wie auch aus der Bemerkung des Herrn Friebe hervorgeht — auf verschiedenen Arbeitsgebieten in wechselndem Sinne gebraucht; daher habe ich sie für meine Zwecke definiert; in den hier behandelten Zusammenhängen spielt es natürlich keine Rolle, ob ein Häutchen frei oder festliegend ist.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.

Über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten.[1])

Von H. A. Stuart (Dresden) (Eingegangen am 30. Juni 1941)

mit einem Film von W. Kast und H. A. Stuart.

Die Frage nach der molekularen Struktur der Flüssigkeiten, d. h. die Frage nach dem Bewegungs- und Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten und Lösungen interessiert den Physiker, den Chemiker und den Techniker in immer steigendem Maße. Wir versuchen ja heute mehr und mehr die makrophysikalischen und technologischen Eigenschaften der Stoffe mit Hilfe molekularer Vorstellungen zu verstehen. Solche Betrachtungsweisen sind bei Gasen und Kristallen schon lange üblich und erfolgreich, bei Flüssigkeiten und erst recht beim amorphen festen Körper beginnen wir gerade erst ihre Eigenschaften molekular zu interpretieren und zu beherrschen.

Bekanntlich zeigen viele Erscheinungen, die wir bei Gasen quantitativ verstehen, bei Flüssigkeiten ein ganz abweichendes Verhalten, das sich keineswegs allein durch die Vergrößerung der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit erklären läßt und das dem Verständnis und der theoretischen Behandlung oft die größten Schwierigkeiten bereitet. Als Beispiel nenne ich manche Erscheinungen der dielektrischen Polarisation,

[1]) Neuere Literatur bei E. Fischer „Die Physik in regelmäßigen Berichten“ **8**, 1 (1940).

die künstliche Doppelbrechung — das sind die elektrische, magnetische und die Strömungsdoppelbrechung —, die innere Reibung und ihre Anomalien, wie die Strukturviskosität und Thixotropie.

Um diese Eigenschaften auf molekularer Grundlage verstehen zu können, muß man offenbar zwei Dinge kennen: 1. die charakteristischen Eigenschaften und Konstanten sowie das äußere Kraftfeld des elementaren Bausteines, bei organischen Stoffen also des Moleküls, 2. die Wechselwirkung der Moleküle bei dichter Packung, d. h. die Art ihrer gegenseitigen Anlagerung und die Gesetze, die hier wirksam sind. Der zweite Punkt ist so wichtig wie der erste und soll uns hier in erster Linie beschäftigen, und es ist der Zweck des Filmes, den ich nachher vorführen werde, von diesem Ordnungszustand eine anschauliche Vorstellung zu vermitteln.

Man hat sich lange damit begnügt, in einer Flüssigkeit einfach ein stark komprimiertes Gas zu sehen, daß nur infolge der großen gegenseitigen Annäherung der Moleküle ohne äußeren Druck zusammenhält, und versucht, vom Gase her die dem flüssigen Zustand eigentümlichen Eigenschaften zu verstehen. Geleitet durch mancherlei Erfahrung hat man jedoch allmählich erkannt, daß eine Flüssigkeit dem kristallinen Zustand sehr viel näher als dem gasförmigen steht. Daß diese Erkenntnis sich erst so spät durchgesetzt hat, ist eigentlich erstaunlich, da schon die Tatsache der nur geringfügigen Dichteänderung beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustande zeigt, daß die Moleküle in der Flüssigkeit sich unmöglich wie in einem verdünnten Gase frei und unabhängig voneinander bewegen können. Andererseits reichen die Kräfte in der Flüssigkeit nicht aus, um die thermischen Bewegungen der Moleküle, vor allem den Platzwechsel so stark einzuschränken, daß ein geordnetes Gitter wie im Kristall entsteht. Wir haben daher einen Zustand vor uns, der weder rein statistisch, wie der Gaszustand, noch rein dynamisch, wie der kristalline Zustand, ausreichend erfaßt werden kann. So bereitet die molekulare Untersuchung der Flüssigkeiten besondere Schwierigkeiten, und man versteht, daß man erst so spät an diese Fragen herangekommen ist.

Der für gewöhnliche Flüssigkeiten charakteristische Ordnungszustand wird am besten als Nahordnung bezeichnet. Was wir unter Nahordnung verstehen, mögen Bilder, Fig. 1 u. 8, aus Versuchen zeigen, die vor Jahren Frl. Rehaag und ich[2]) angestellt haben, siehe weiter unten. Greifen wir ein Molekül heraus, so finden wir in seiner Umgebung die Nachbarn hinsichtlich ihres Abstandes und ihrer Orientierung mehr oder weniger geordnet. Diese Ordnung ist aber schon nach wenigen Molekülabständen verschwunden. Nur in der kristallin-flüssigen Phase liegt eine Schwarmbildung vor, wobei sich die Ordnung, wie aus der Trübung des ganzen Systems folgt, auf Gebiete von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes erstreckt. Bei den flüssigen Kristallen haben wir daher größere Gebiete mit geordneten Molekülen, die gewissermaßen in einem Medium weniger geordneter Moleküle schwimmen. Hier liegt also eine, allerdings begrenzte, Fernordnung vor. Erst im Kristall erstreckt sich diese auf prinzipiell unbegrenzte Gebiete. Da wir es in gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht mit mikrokristallinen Blöcken in einem ungeordneten Medium zu tun haben, Kristall und Flüssigkeit sich überhaupt charakteristisch unterscheiden, sollte man die gelegentlich irreführende Bezeichnung „quasikristalline Struktur" bei Flüssigkeiten vermeiden und besser von einer Nahordnung sprechen.

Es gibt eine ganze Reihe von Methoden, mit denen man den molekularen Ordnungszustand von Flüssigkeiten untersuchen kann, die hier kurz genannt seien, ohne daß diese Zusammenstellung Anspruch auf Vollständigkeit erheben würde.

1. Berechnung aus Zustandsgrößen und van der Waalsschen Kräften. Leider ist das molekulare Kraftfeld sehr kompliziert und quantitativ nur wenig bekannt, so daß es nur in den allereinfachsten Fällen möglich sein wird, den Ordnungszustand in Abhängigkeit von der Dichte und Temperatur quantitativ zu berechnen.

2. Modellversuche. Man kann aber darangehen, in Modellversuchen die wirklichen Verhältnisse systematisch schrittweise nachzubilden und die Nahordnung direkt zu beobachten. Dabei wird man am Modell Näheres über die Rotationsbehinderung, die Anisotropie des inneren Feldes, bevorzugte Ordnungszustände und Assoziationstypen, insbesondere auch über den Mechanismus und das Gleichgewicht von Assoziationsvorgängen erfahren können.

3. Röntgeninterferenzen. Auf diesem Wege ist es gelungen, in einzelnen Fällen sehr eingehende Kenntnis von der gegenseitigen Anordnung der Moleküle zu erhalten, vgl. weiter unten.

4. Dielektrische Erscheinungen, wie die

[2]) H. Rehaag und H. A. Stuart, Physik. Z. 38, 1027 (1937).

dielektrische Polarisation, Sättigungs- und Relaxationserscheinungen[3]).

5. Die künstliche Doppelbrechung (insbesondere die elektrische und die Strömungsdoppelbrechung) sowie der Depolarisationsgrad der Rayleigh-Streuung geben uns Aufschluß über die als Folge der Nahordnung in Flüssigkeiten auftretende Rotationsbehinderung und die Anisotropie des inneren Feldes[4]). Die genannten Erscheinungen sind gegenüber Abweichungen von der völligen Unordnung der Moleküle bezüglich ihrer gegenseitigen Orientierung besonders empfindlich.

6. Die Feinstruktur der Rayleighstreuung in Flüssigkeit gibt uns Aufschluß über die gegenseitige Kopplung der Moleküle[5]).

7. Ultrarot und Raman-Spektrum lassen das Auftreten von Molekülverbindungen und Assoziationstypen erkennen und ermöglichen in geeigneten Fällen die nähere Untersuchung des Assoziationsvorganges, siehe weiter unten.

8. Verlauf der spezifischen Wärme in Flüssigkeiten.

9. Die innere Reibung, insbesondere ihre Abhängigkeit nicht nur von der Temperatur sondern auch von der Dichte gibt uns wertvolle Hinweise auf den Mechanismus des Impulstransportes und damit auch auf die Kopplung und gegenseitige Anordnung der Moleküle.

Ehe wir nun die Modellversuche selbst näher ansehen, wollen wir uns einmal überlegen, was wir im einzelnen zu erwarten haben.

Betrachten wir eine einatomige Flüssigkeit, wie Quecksilber, so muß schon allein infolge der Raumerfüllung der Atomkugeln bei größerer Dichte um jedes beliebige Atom herum eine bestimmte Verteilung der Schwerpunkte der Nachbaratome auftreten, indem jedes Atom von einer ersten, zweiten ... Schicht von Nachbarn umgeben ist, so daß deren Schwerpunkte bevorzugt bei Abständen vom einfachen, doppelten ... Durchmesser liegen. Das zeigen sowohl Röntgenuntersuchungen wie Modellversuche[6]).

Infolge der Kleinheit der Atomabstände befindet sich jedes Atom im Kraftfeld seiner Nachbarn, ganz ähnlich wie im Kristall. Bei einem festen Körper, in dem jedes Atom harmonische Schwingungen um seine Gleichgewichtslage ausführt, haben wir neben der kinetischen Energie noch potentielle Energie, und zwar ebenfalls den Betrag $\frac{kT}{2}$ pro Freiheitsgrad im Atom, so daß die Atomwärme C_v 6/2 R oder nahezu 6 cal/Mol ausmacht. Nun haben Hg bei 0° und flüssiges Argon beim Siedepunkt 5,9 bzw. 5,5 cal/Mol, d. h. fast denselben Betrag an potentieller Energie wie im festen Zustand. Daraus folgt, daß im flüssigen Hg jedes Atom im Felde der Nachbaratome eine praktisch-harmonische Schwingung ausführt. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem festen Hg ist der, daß das Atom seine Ruhelage nicht beibehält, sondern ganz allmählich weiterwandert oder diffundiert. Vergleicht man die Periode der Atomschwingungen mit der Diffusionsgeschwindigkeit, so sieht man, daß jedes Atom in der Zeit T, in der im Mittel eine Verschiebung um einen Atomdurchmesser eintritt, eine große Zahl von Schwingungen, etwa 100, ausführt, so daß man seine Bewegung als eine Schwingung um eine sich langsam ändernde Ruhelage auffassen kann.

Jede Ausschwingung führt zu einem Zusammenstoß mit einem Nachbaratom. In dieser Tatsache dürfte mit der Grund liegen, daß die Viskosität in Flüssigkeiten im Gegensatz zu der in Gasen mit der Temperatur abnimmt. In Gasen wächst mit der Temperatur die Geschwindigkeit der Moleküle und damit die Stoßzahl und die Größe des von den im Zickzacklauf sich gegenseitig durchdringenden Molekülen übertragenen Impulses. In der Flüssigkeit bedeutet Temperatursteigerung eine Verminderung, also offenbar eine Störung der Impulsübertragung. Das dürfte sich zum Teil auf folgende Weise erklären[7]): Im verdünnten Gase vollzieht sich der Impulsaustausch mit weiter entfernten Molekülen (es handelt sich um eine Impulsübertragung auf dem Wege der Diffusion). Mit wachsender Packungsdichte beschränkt sich der Impulsaustausch mehr und mehr auf die unmittelbaren Nachbarn und erfolgt einmal durch direkte Krafteinwirkung von Molekül zu Molekül — dieser Effekt würde also bereits ohne Temperaturbewegung eine innere Reibung ergeben. — Daneben dürfte auch der folgende, von Andrade[8]) diskutierte Mecha-

[3]) Vgl. z. B. E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 (1939).

[4]) Siehe z. B. A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik **113**, 663 (1939); H. Stuart, Z. Elektrochem. **45**, 180 (1939).

[5]) Vgl. z. B. P. Debye, „Struktur der Materie". Vorträge (Leipzig 1933), 28; Birus, Physik. Z. **39**, 80 (1938).

[6]) Siehe Menke, Physik. Z. **33**, 593 (1932).

[7]) Über die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Dichte vgl. die Arbeiten von: 1. Enskog, Kungl. svenska Akad. handlingar **63**, 7 (1922/23). 2. Van Wijk und W. A. Seeder, Physica **4**, 1073 (1937); **6**, 129 (1939); van Wijk, van der Veen, H. Brinkman und W. A. Seeder, Physica **7**, 45 (1940).

[8]) C. Andrade, Philos. Mag. J. Sci. **17**, 497 und 618 (1934).

nismus des Impulsaustausches eine Rolle spielen. Treffen zwei Moleküle beim Ausschwingen in einem Minimum der potentiellen Energie zusammen, so erhalten wir eine temporäre Bindung mit van der Waals'schen Kräften, so daß die Moleküle vorübergehend eine gemeinsame Geschwindigkeit annehmen und der Impulsaustausch besonders wirkungsvoll wird. Da die mit der Temperatur wachsende ungeordnete Bewegung der Moleküle diesen Kopplungsmechanismus stört, verstehen wir, daß die innere Reibung mit der Temperatur abnimmt. Ebenso verstehen wir die

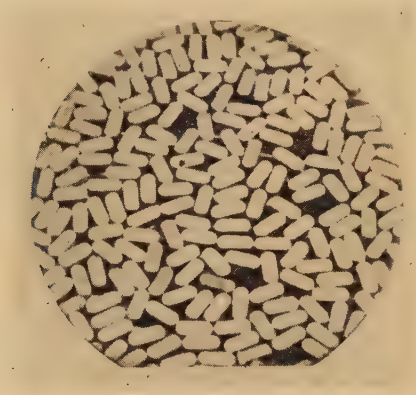


Fig. 1. Zur Nahordnung in Flüssigkeiten.

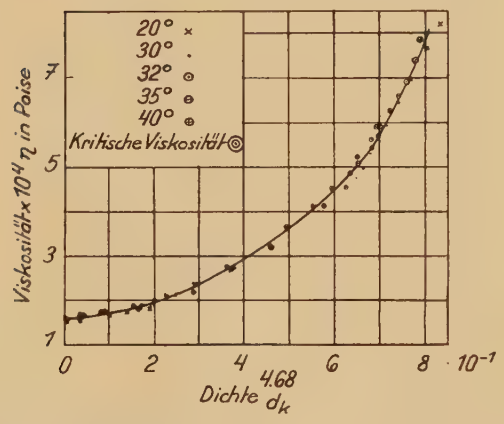


Fig. 2. Viskosität von CO_2 in Abhängigkeit von der Dichte.

Beobachtung, daß kugelsymmetrische Atome wie Hg eine geringere Temperaturunabhängigkeit besitzen wie CCl_4. Denn bei kugelsymmetrischen Atomen oder Molekülen führt jeder Zusammenstoß zur Lage kleinster potentieller Energie, bei nichtkugelsymmetrischen nur dann, wenn die Moleküle von vornherein eine bestimmte Orientierung zueinander besitzen. Sicher tragen zum Impulsaustausch in Flüssigkeiten mehrere Effekte bei, und es werden sowohl Dichte wie Temperatur von Einfluß sein. Es ist aber zu beachten, daß auch bei der inneren Reibung der Dichte ein weit größerer Einfluß zukommt, als man meist annimmt.

Als Beispiel betrachten wir die Viskosität des CO_2 in Abhängigkeit von der Dichte in der Umgebung des kritischen Punktes[9]), siehe Fig. 2. Wir sehen einmal, daß in diesem Bereich eine echte Temperaturabhängigkeit gar nicht vorhanden ist, d.h. die in der Flüssigkeit beobachtete Temperaturabhängigkeit ist hier in Wirklichkeit durch die Änderung der Dichte bedingt. Außerdem erkennen wir, daß der kritische Punkt im Falle der Kohlensäure überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Der Impulsaustausch ändert sich bei der Kohlensäure am kritischen Punkt offenbar überhaupt nicht, und wie wir später sehen werden, gilt dasselbe für den Ordnungszustand. Als nächstes Beispiel betrachten wir flüssiges Propan. Trägt man die kinematische Fluidität, d. h. den Kehrwert der kinematischen Zähigkeit $\frac{\eta}{\varrho}$, d. h. die Größe $\frac{\varrho}{\eta} = \frac{1}{\eta v}$ in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen v auf, so erhält man eine gerade Linie, und

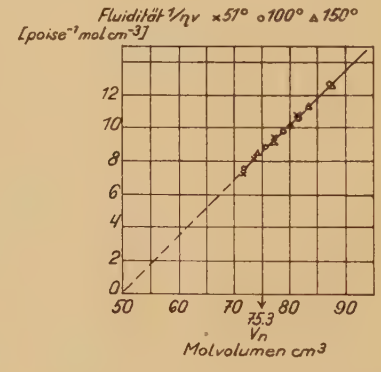


Fig. 3. Abhängigkeit der Größe $\frac{\varrho}{\eta}$ von v.

zwar unabhängig von der Temperatur in einem Temperaturbereich von 51—150° (s. Fig. 3). Weitere Stoffe, wie z. B. Tetramethylmethan, ergeben als Isothermen ebenfalls gerade Linien, nur daß diese mit der Temperatur nicht mehr zusammenfallen, sondern sich parallel zueinander verschieben oder, wie beim CCl_4, eine verschiedene Neigung besitzen. Jede Substanz besitzt als verdünntes Gas einen positiven, als Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes einen negativen Temperaturkoeffizienten der Viskosität. Vermutlich

[9]) Nach Messungen von Philips, Proc. Roy. Soc. **87**, 48 (1912); vgl. ferner dazu die Arbeiten von Naldrett-Maas, Canad. J. Res. (B) **18**, 322 (1940).

wird ganz allgemein unabhängig vom Aggregatzustand und der Temperatur der Temperaturkoeffzient negativ, wenn wir den Stoff nur genügend verdichten. Daher ist es weiter nicht erstaunlich, daß das Dichte- und Temperaturgebiet, in dem die innere Reibung bei konstant gehaltener Dichte von der Temperatur unabhängig wird, bei manchen Substanzen in ein realisierbares Zustandsgebiet fällt. Untersuchungen in diesem Gebiet und in seiner Umgebung werden uns wertvolle Aufschlüsse sowohl über den Transportmechanismus des Impulses wie auch über den Ordnungszustand selbst geben können.

Wir betrachten nun noch einige weitere Eigentümlichkeiten der molekularen Struktur in Flüssigkeiten. Packen wir Moleküle wie CCl_4 sehr dicht, so wird infolge der ausgeprägten Richtungsabhängigkeit des Kraftfeldes, das ja im wesentlichen durch die Dipole der 4 CCl-Bindungen bestimmt ist, die freie Rotation der Moleküle erheblich eingeschränkt. Wegen der elektrostatischen Abstoßung der negativ aufgeladenen Cl-Atome,

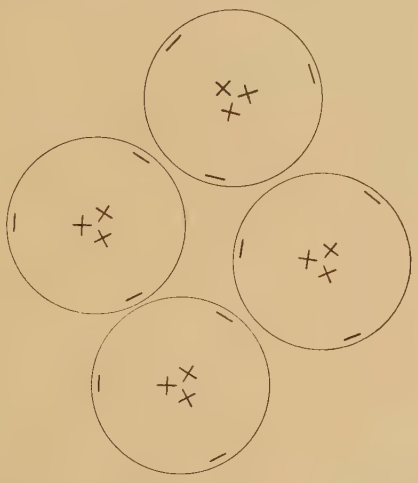


Fig. 4. Zur Rotationsbehinderung beim CCl_4.

vgl. die schematische Darstellung in Fig. 4, werden die Cl-Atome sich gegenseitig auf Lücke einzustellen suchen. Um sie aus dieser Lage kleinster potentieller Energie gegeneinander um 60° zu verdrehen, muß eine bestimmte Arbeit aufgewandt werden. Das ist die von Debye eingeführte Rotationsbehinderungsenergie oder das Behinderungspotential, das in einer Flüssigkeit im Gegensatz zum verdünnten Gase die Einstellung der Moleküle in einem äußeren Felde hemmt. Ist die Energie der Wärmerotationsbewegung klein gegen das Behinderungspotential, so erhalten wir Drehschwingungen, die mit wachsender Temperatur in eine ungleichförmige Rotation und erst im Grenzfall unendlich hoher Temperatur in eine gleichförmige Rotation übergehen.

Betrachten wir nun Moleküle mit starken offenen Dipolen, wie Alkohole oder um bei genähert kugeligen Molekülen zu bleiben, bei HCl, so erhalten wir eine besondere Art der Verknüpfung der benachbarten Moleküle, die zur Kompensation oder Verstärkung der Dipole führt. Wir haben eine besonders ausgeprägte Assoziation vor uns, die man als stöchiometrische Assoziation bezeichnet. Die verschiedenen Assoziationsformen führen zur Bildung von Ketten und Gruppen, die in ständigem Entstehen und Vergehen begriffen, ihren Ort sowie die beteiligten Moleküle sehr schnell wechseln.

Bei den niederen Alkoholen bis zu 11 C-Atomen zeigen die Röntgeninterferenzen, daß die Sauerstoffatome bevorzugt in parallelen Ebenen liegen[10]). Die Kohlenwasserstoffketten liegen dabei praktisch parallel. Wären zwischen den Molekülen nur die üblichen van der Waals'schen Kräfte wirksam, so würde man im Röntgenstreubild keine regelmäßig wiederkehrenden Abstände zwischen 2 und 3 Å finden (Kernabstände gebundener Atome $< 1{,}5$ Å, nicht gebundener Atome > 3 Å). Der sehr ausgeprägte Abstand von 2,7 Å kann nur so gedeutet werden, daß jedes

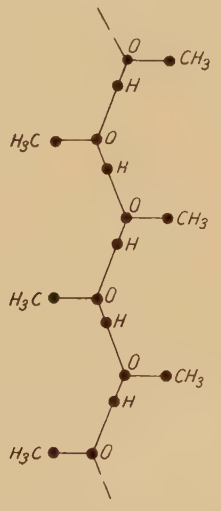


Fig. 5. Kettenbildung in Äthylalkohol.

H-Atom einer Hydroxylgruppe gleichzeitig noch einem zweiten Moleküle angehört. So erhält man das in Fig. 5 wiedergegebene Verknüpfungsschema, das man gerne als Wasserstoffaustauschbindung auffaßt.

[10]) Zachariasen, J. chem. Phys. 3, 158 (1935); Harvey, ebenda 6, 111 (1938).

Solche Ketten von Molekülen sind bei Phenol in CCl_4-Lösung näher untersucht worden[11]), wo es unter anderem gelungen ist, aus Absorptionsmessungen an einer dem Einermoleküle zugehörigen Bande nachzuweisen[12]), daß die Anlagerung als eine bimolekulare Anlagerungsreaktion $Ph + Ph_n \rightleftarrows Ph_{n+1}$ aufgefaßt werden kann. Dabei ist es auch gelungen, die Verteilung der Einermoleküle auf die Ketten verschiedener Länge, d. h. die Verteilungsfunktion für diese Nebenvalenzhochpolymeren zu bestimmen, und zwar bis zu 10 Kettengliedern. Ferner ergab sich, daß die Assoziationsneigung von der Zahl der verketteten Moleküle unabhängig ist.

Mit dieser eigenartigen Verkettung der Moleküle hängt nun die Erscheinung zusammen, daß Äthylalkohol sehr stark unterkühlbar ist, und daß er überhaupt nur kristallisiert, wenn man ihn langsam abkühlt und ihn vor allem sorgfältig wasserfrei gemacht hat. Eine Erklärung dieser Tatsachen hat vor kurzem Kast[13]) gegeben. Wir können die Alkoholketten als lange Wasserfäden mit senkrecht davon wegstrebenden kurzen Paraffinresten betrachten. Wir haben also ziemlich langgestreckte Elementarteilchen, die einer Ausrichtung, wie sie zur Kristallisation notwendig ist, einigen Widerstand entgegensetzen, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit erniedrigt wird. Wasserhaltiger und wasserfreier Alkohol unterscheiden sich nun dadurch, daß nur der wasserfreie Alkohol auch aus dem unterkühlten Zustand heraus stets in wenigen Minuten kristallisiert. Um diesen Einfluß des Wassers zu erklären,

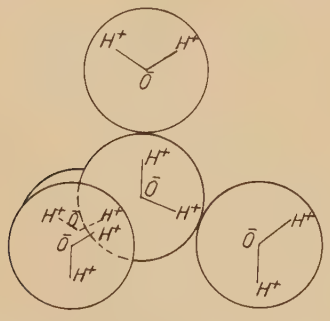


Fig. 6. Molekulare Struktur des Wassers.

[11]) K. L. Wolf, H. Dunken, K. Merkel, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 287 (1940); H. Dunken, ebenda **45**, 201 (1940); H. Dunken, F. Judenberg, Wulf, ebenda **49**, 43 (1941).

[12]) H. Kempter und R. Mecke, Z. physik. Cehm. Abt. B. **46**, 229 (1940).

[13]) W. Kast und A. Prietschke, Z. Elektrochem. **47**, 112 (1941).

betrachten wir erst einmal die Struktur des reinen Wassers, wie sie Bernal und Fowler[14]) auf Grund einer ausführlichen Diskussion der Röntgenstreuung des Wassers abgeleitet haben. Danach besteht in Wasser eine tetraederähnliche vierfache Koordination der Wassermoleküle derart, daß das Sauerstoffatom eines zentralen Wassermoleküls mit den Sauerstoffatomen vier benachbarter Moleküle ebenfalls über Wasserstoffbindungen verknüpft ist. Vgl. Fig. 6. Vergleichen wir nun die Strukturbilder des Wassers und des Alkohols, so sehen wir, daß durch Hinzufügen eines Wassermoleküls, das gegenüber dem Alkohol 2 OH-Bindungen hat, eine Verzweigung der Alkoholketten entstehen kann (siehe Fig. 7). So entsteht also infolge des Einbaues der Wassermoleküle eine dreidimensionale fachwerkartige Verknüpfung der Alkoholketten, die infolge der verschiedenen Länge der Ketten natürlich unregelmäßig sein wird und die die Beweglichkeit der Moleküle entsprechend herabsetzt und so die Kristallisation praktisch unmöglich macht. Ebenso zwanglos erklärt sich auch die erstaunlich große Erhöhung der Viskosität des Alkohols durch geringe Wasserzusätze. So geben z. B. 0,6 Proz. Wasser eine Verdoppelung der Viskosität. Mit steigendem Wasserzusatz wird die Zunahme der Viskosität jedoch sehr rasch kleiner. Man kann aus dem Verlauf im einzelnen unter anderem daraus schließen, daß schon bei 2 Proz. und einer Temperatur von — 130° alle Alkoholketten durch H_2O-Moleküle verknüpft sind, und dann weiter ableiten, daß auf etwa 25 Alkoholmoleküle 1 Wassermolekül kommt, so daß jedes H_2O-Molekül im Mittel drei Alkoholketten zu je 8 Molekülen an sich binden würde. Zwischen 2 Wassermolekülen würde also durchschnittlich eine Kette von etwa 16 Alkoholmolekülen liegen. Es ist außerordentlich interessant, daß derartige räumliche fachwerkartige Verknüpfungen nicht nur bei hochpolymeren Körpern im amorphen festen Zustande auftreten, sondern schon in niedermolekularen Flüssigkeiten ihre Vorläufer haben.

Wir betrachten nun stäbchenförmige Moleküle, wie sie etwa im CS_2 vorliegen. Hier bedingen allein die unstetig auf unendlich ansteigenden Abstoßungskräfte eine wesentliche Rotationsbehinderung oder eine ausgeprägte Nahordnung. Solche Teilchen habe ich früher einmal mit Frl. Rehaag[15]) untersucht. Wir haben dabei starre Messingkörper in einer flachen Schale geschüttelt und dann die statistische Ordnung be-

[14]) Bernal und Fowler, J. chem. Phys. **1**, 518 (1933).

[15]) H. Rehaag und H. A. Stuart, loc. cit.

züglich Abstand und Orientierung durch Ausmessen und Auszählen bestimmt. Aus den Fig. 1 und 8 sehen wir, daß bei größerer Dichte der im Mittel jedem Molekül zur Verfügung stehende Raum bei weitem nicht ausreicht, um eine freie Rotation um Achsen zuzulassen, die senkrecht auf der Stäbchenachse stehen. Je größer die Dichte ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, auch in größerer Entfernung von einem beliebig herausgegriffenen Molekül ein anderes in paralleler oder senkrechter Lage zum ursprünglichen Molekül anzutreffen. So entstehen Ketten und Gruppen paralleler Moleküle, die in ständiger Neubildung und Wiederauflösung begriffen sind. Wir haben also ausschließlich als Folge der Packungsdichte und der unsymmetrischen Form der Teilchen einen bestimmten Ordnungszustand, den wir, da er ja bereits nach wenigen Molekülabständen verschwunden ist, als Nahordnung bezeichnen.

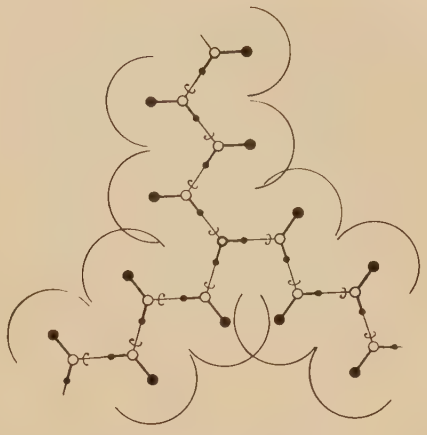


Fig. 7. Vernetzung von Alkoholketten durch Wassermoleküle.

Fig. 8. Abhängigkeit der Nahordnung von der Dichte. Aus Physik. Z. 38, 1030 (1937); Fig. 4.

Diese rein sterisch bedingte Orientierung kann nun noch durch die allgemeinen zwischenmolekularen Anziehungskräfte des Dispersionseffektes verstärkt werden. Dieser beruht auf der Wechselwirkung der in den einzelnen Molekülen umlaufenden Elektronen und ergibt immer eine Anziehung, die sich so auswirkt, daß die Moleküle sich gegenseitig mit einer möglichst großen Oberfläche zu berühren, also sich möglichst parallel zu stellen suchen. Axiale Dipolmomente begünstigen ebenfalls die Parallelisierung, während Quadrupolmomente, wie sie dem CO_2 und dem CS_2 zukommen, sie eher beeinträchtigen, da diese Felder nicht nur axial verschobene parallele Lagen, sondern auch gekreuzte begünstigen, so daß grätenförmige und viereckige Anordnungen entstehen (s. Fig. 9). Diese Überlegungen zeigen uns, daß die Nahordnung wesentlich von den Abmessungen der Teilchen, ihrem Kraftfeld, der Dichte und der Temperatur abhängt.

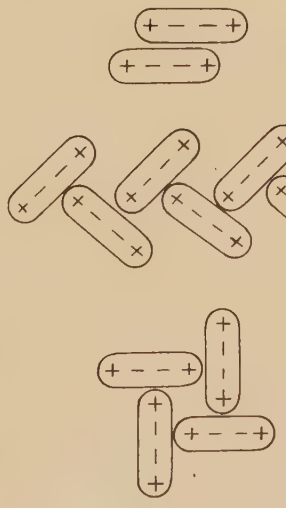


Fig. 9. Assoziationsformen bei Quadrupolen.

Als Modelle dienten Körper aus Messing oder Aluminium (siehe Fig. 10). Um auch Dipolfelder darzustellen, sind sie zum Teil mit magnetisierten Stäbchen aus Oerstitstahl versehen, der eine sehr hohe Koerzitivkraft von etwa 100 Oerstedt besitzt. Die Modelle wurden in einem flachen, kreisförmig begrenzten Kasten von 180 bis 220 mm Durchmesser mittels einer besonderen Apparatur geschüttelt, und zwar vertikal mit 40 bis 50 Hüben/sec.[16]) Dadurch variiert die Reibung der Teilchen so stark, daß eine lebhafte ungeordnete Bewegung auftritt, insbesondere werden die Rotationen sehr stark angeregt.

1. Kreisscheiben, 12 mm ⌀, Modell des Hg.
2. Kreisscheiben mit Dipol (−+), Modell des HCl.
3. Kalotten mit drei Halbkreisbögen , ebene Projektion der Form des CCl_4.
4. Kreisscheiben mit drei radialen Dipolen , Kraftmodell des CCl_4.
5. Stäbchen 6×15, ⬭, Formmodell des CS_2.
6. Stäbchen 6×15 mit Quadruoplfeld, (−+−+), Kraftmodell des CO_2.
7. Stäbchen 6×15 mit Dipolfeld, HCN (− +).
8. Stäbchen 6×10 und 6×20 zur Demonstration des Einflusses der Stäbchenlänge.

Fig. 10

Die Versuche wurden mit verschiedener Packungsdichte durchgeführt, gemessen durch das Verhältnis der Summe der Teilchenflächen zur gesamten Schüttelfläche. Sie variiert zwischen 0,40 und 0,70. Die dichteste Zylinderpackung der Kreisscheibchen würde in diesem Maße 0,91 betragen, während sich die Dichte, bei der jedem Stäbchen der Abmessung 6×15 mm im Mittel eine solche Fläche zur Verfügung steht, daß es sich frei drehen kann, zu 0,5 berechnen würde. Die Gesamtzahl einer Füllung schwankte je nach der Dichte und der Größe der Schüttelfläche zwischen 150 und 300 Stück.

Die Versuche selbst zeigen vor allem die Abhängigkeit der Nahordnung von der Dichte, der Temperatur, d. h. im Modellversuch von der Intensität des Schüttelns, ferner von der Form und dem Kraftfeld des Moleküls. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Kreisscheibchen ohne Dipol, Modell des Hg, zeigen lebhafte Rotationen der Teilchen und bei höherer Dichte deutliche Neigung zur hexagonalen Packung (siehe Fig. 11), obwohl sie sich

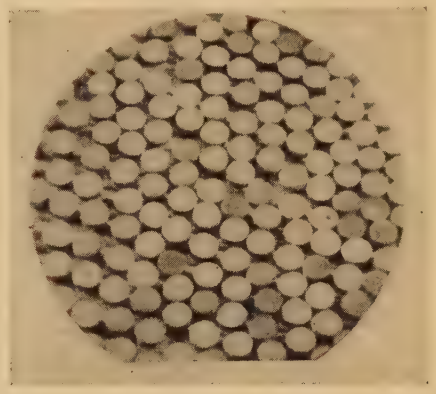


Fig. 11. Struktur bei Kreisscheiben (Hg-Modell).

bei weitem nicht direkt berühren, sondern nur bei ihren Schwingungen immer wieder zusammenstoßen. Man sieht ferner, daß jedes Atom in der Zeit, in der im Mittel eine Verschiebung um einen Atomdurchmesser eintritt, eine große Zahl von Schwingungen ausführt.

Kreisscheibchen mit Dipolfeld (HCl) zeigen schon bei kleiner Dichte Neigung zur Kettenbildung (siehe Fig. 12). Diese Ketten ver-

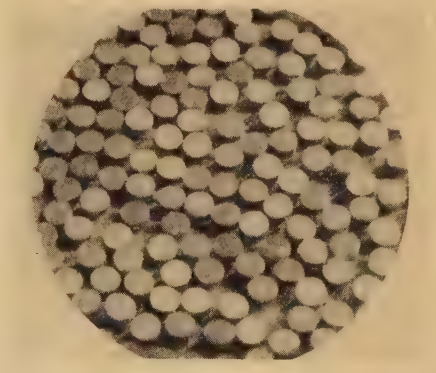


Fig. 12. Kettenbildung bei Dipolmolekülen. (Die Punkte bedeuten die Pole.)

schwinden stets nach kurzer Zeit und bilden sich an anderen Stellen von neuem. Sie überdauern etwa 1000 Einzelstöße. Da wir im Modellversuch etwa 100 Stöße pro sec haben gegenüber einer wirklichen Stoßzahl von der Größenordnung 10^{12}

[16]) Die Schüttelapparatur wurde von der Firma Främbs & Freudenberg, Schweidnitz, entwickelt und zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

in molekularen Flüssigkeiten, entsprechen einer Sekunde im Modellversuch etwa 10^{-10} sec im Molekularen, d. h. unsere Ketten haben in Wirklichkeit eine Lebensdauer von 10^{-9}. Bei größerer Dichte tritt bereits eine Schwarmbildung auf, d. h. die Nahordnung erstreckt sich über größere Gebiete (Übergang zur kristallin-flüssigen Phase).

Kalotten (ebenes Formmodell des CCl_4). Hier tritt bei größeren Dichten sterische Rotationsbehinderung ein, die Moleküle rotieren nicht mehr ungestört, sondern führen Drehschwingungen aus. Diese Rotationsbehinderung wird noch deutlicher, wenn wir in die Modelle Magnete einbauen (Kraftmodell des CCl_4). Jetzt sind ganze Umdrehungen der Teilchen fast nicht mehr zu beobachten, wir haben nur noch Drehschwingungen um die Lagen kleinster potentieller Energie.

Stäbchen 6×15, Formmodell des CS_2, zeigen bei großer Dichte wieder die Neigung zur Bildung kurzlebiger Ketten von wenigen parallel orientierten Molekülen (siehe Fig. 1). Diese Ketten sind also ausschließlich durch die geometrische Form bedingt und entstehen bereits, ohne daß Anziehungskräfte wirksam sind.

Bauen wir ein Quadrupolfeld ein, das besonders bei der Kohlensäure stark zur Geltung kommt, so tritt an Stelle der gegenseitigen Parallelisierung jetzt die Neigung zur Senkrechtstellung auf, man erkennt bei großer Dichte insbesondere viereckige und grätenförmige Anordnungen (siehe Fig. 13).

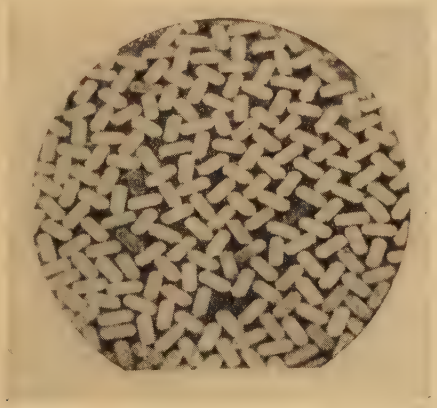


Fig. 13. Nahordnung bei Quadrupolmolekülen.

Bauen wir an Stelle des Quadrupols einen Dipol ein, so treten Ketten aneinandergereihter Dipole auf (siehe Fig. 14). Bei großen Dichten kommt es wieder zur Schwarmbildung, d. h. dem Auftreten größerer Gruppen, die die ganze Versuchsdauer überstehen, was ins Molekulare übertragen eine Lebensdauer von über 10^{-8} sec bedeutet.

Fig. 14. Kettenbildung bei Dipolmolekülen.

Bei Stäbchen verschiedener Längen, 6×10 und 6×20, zeigen die kurzen Stäbe eine sehr geringe Rotationsbehinderung und geringe Parallelisierung. Die langen Stäbchen zeigen überraschenderweise im Vergleich zu den Stäbchen 6×15 geringe Kettenbildung, erst bei großen Dichten tritt wieder Schwarmbildung auf.

Dieselbe Ordnung wie in der Flüssigkeit müssen wir auch oberhalb der kritischen Temperatur im Gase wiederfinden, wenn wir das Gas nur genügend komprimieren. Der Ordnungszustand wird sich am kritischen Punkt nicht plötzlich ändern, indem Ordnungszustand und kritischer Punkt offenbar miteinander direkt sehr wenig zu tun haben. Der kritische Punkt wird vor allem durch den Mittelwert der zwischenmolekularen Kräfte, der Ordnungszustand außerdem vor allem noch durch die Anisotropie des Kraftfeldes, also auch schon durch die äußere Form der Moleküle bestimmt[17]).

Die Modellversuche zeigen eine weitere wichtige Eigentümlichkeit, nämlich die, daß von einer bestimmten Dichte ab die Moleküle sich gegenseitig sehr stark orientieren. Bis zur Packungsdichte von 0,4 zeigen unsere Stäbchen praktisch freie Rotation, zwischen 0,4 und 0,7 bildet sich

[17]) Wie wenig der Ordnungszustand mit dem kritischen Punkt zu tun hat, erkennt man aus der Betrachtung zweier Grenzfälle. Ein aus unsymmetrischen Molekülen ohne Anziehungskräfte bestehendes System würde zwar einen von der Dichte abhängigen Ordnungszustand zeigen, aber keinen kritischen Punkt besitzen. Ein aus kugelsymmetrischen Molekülen mit Anziehungskräften bestehendes System würde dagegen bei keiner Dichte eine Ordnung der Moleküle bezüglich der Richtungen zeigen, aber natürlich einen kritischen Punkt besitzen.

eine immer größere Ordnung aus. In die molekulare Wirklichkeit übertragen heißt das, daß bei Stäbchen mit kleinen Molekülen bis zur etwa halben Dichte der festen Phase, d. h. noch über die kritische Dichte hinaus, die Moleküle bezüglich ihrer Orientierung völlig ungeordnet sind und sich frei voneinander drehen, also auch in äußeren Feldern unabhängig voneinander einstellen können. Erst wenn wir die halbe Dichte der festen Phase überschreiten, setzt eine immer ausgeprägtere Nahordnung ein, die schließlich in die Fernordnung der festen Phase übergeht. Diesen charakteristischen Verlauf zeigen auch eine Reihe von physikalischen Erscheinungen, die, wie z. B. die elektrische und magnetische Doppelbrechung, sehr stark vom molekularen Ordnungszustand der Moleküle und der davon bestimmten Anisotropie des inneren Feldes abhängen. Wir betrachten die Abhängigkeit der Kerr-Konstanten von der Dichte bei gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bis herauf zu Dichten weit oberhalb der kritischen Dichte und bis zu Drucken von 400 Atm. Solche Messungen sind unter ungewöhnlich schwierigen Bedingungen vor kurzem bei uns[18]) durchgeführt worden. Für den Fall völliger Unordnung der Moleküle bezüglich ihrer Richtung läßt sich die Kerr-Konstante aus Messungen am verdünnten Gase vorausberechnen, siehe die gestrichelte Kurve der Fig. 15 und 16. Wir erkennen, daß bis zu einer Dichte oberhalb der kritischen Dichte ($\varrho_k = 0{,}465$, $t_k = 31^0$) die berechnete und beobachtete Kurve sich decken, d. h. daß bis zu dieser Dichte die Moleküle sich völlig frei voneinander drehen und im äußeren Felde einstellen können. Erst in dem Dichteintervall zwischen

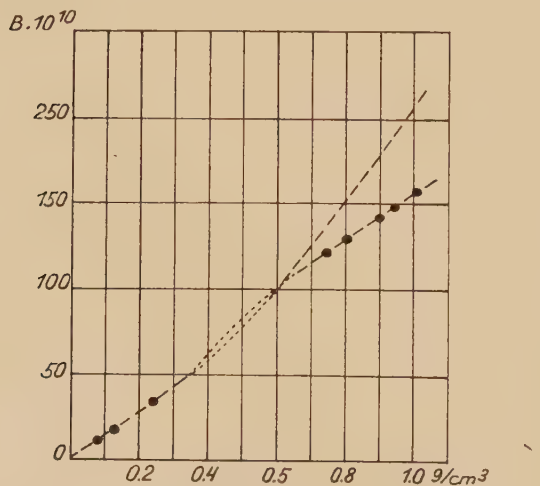


Fig. 15. Dichteabhängigkeit der Kerr-Konstante von Kohlensäure bei 25,1 ° C.

[18]) E. Kuß, Dissertation (Berlin 1940); E. Kuß und H. A. Stuart, Physik. Z. **42**, 95 (1941).

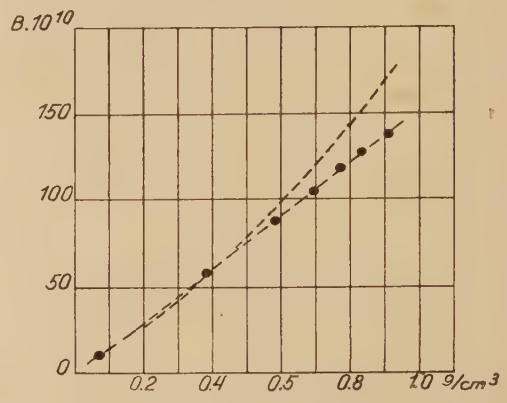


Fig. 16. Dichteabhängigkeit der Kerr-Konstante von Kohlensäure bei 40 ° C.

der kritischen Dichte und der Dichte am Schmelzpunkt macht sich, wie aus den Abweichungen zu ersehen ist, die gegenseitige Orientierung mehr und mehr bemerkbar. Wie wir aus Messungen an CS_2, C_6H_6, C_6H_{14} usw. wissen, unterscheiden sich in der Flüssigkeit zwischen dem Schmelz- und gewöhnlichen Siedepunkt infolge der in diesem Dichtebereich viel stärker ausgeprägten Nahordnung die beobachteten Kerr-Konstanten von den für völlige Unordnung berechneten schließlich um den Faktor 2—4. Man kann erwarten, daß in dem Dichtebereich zwischen der kritischen Dichte und der Dichte am Schmelzpunkt alle diejenigen Eigenschaften und Konstanten der Flüssigkeiten in charakteristischer Weise anders als im Gase verlaufen werden, die von der Nahordnung abhängen[19]).

Unsere Modellversuche können in der bisherigen Form natürlich nur die Verhältnisse in Flüssigkeiten mit einfachen starren Molekülen veranschaulichen. Bei Molekülen mit innerer Beweglichkeit, vor allem den Fadenmolekülen, werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter.

Diese Ausführungen mögen zeigen, wie man die molekulare Struktur in Flüssigkeiten näher untersuchen und wie bedeutungsvoll eine genauere Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten für das Verständnis zahlreicher Eigenschaften werden kann.

[19]) Nähert man sich der Dichte am Schmelzpunkt, so findet man bei manchen Konstanten überraschend große Änderungen. Das zeigen vor allem die Messungen Bridgmans, Proc. phys. Soc. **41**, 341 (1929), an einer großen Anzahl von Substanzen wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Quecksilber usw. Bei Kompressionen bis zu 12000 atm. ändern sich z. B. die Kompressibilitäten um mehr als den Faktor 15, die spezifischen Wärmen und die Wärmeleitfähigkeit bis um das zwei- bis dreifache. Besonders empfindlich ist die innere Reibung, wo man Änderungen um das 10- bis 10^7fache! (Eugenol) erhält.

Diskussionsbemerkungen:

Pongratz (Berlin-Dahlem): Anfrage: Ob das Tiefsiedegemisch des Äthylalkohols + Wasser (96,4 Proz.) einer definierten Lage in den Viskositätsverhältnissen der Mischung entspricht?

Falkenhagen (Dresden): 1. Auch in starken Elektrolyten existiert eine gewisse Regelmäßigkeit der Ionenanordnung, die durch das Bild der Ionenwolke charakterisiert wird. Die thermodynamischen Erscheinungen sowie die irreversiblen Vorgänge der Leitfähigkeit und Viskosität fanden so im Gebiete genügend verdünnter Lösungen ihre quantitative Deutung. Das Bild der Ionenwolke führte sogar zur Vorhersage neuer Effekte, z. B. dem Dispersionseffekt der Leitfähigkeit, die später experimentell bestätigt werden konnten. Es müßte möglich sein, diese Ionenstruktur und die mannigfaltigen Effekte, die sich aus dieser ergeben, auch an Hand eines Filmes zu veranschaulichen.

2. Das Studium der Abweichungen von den theoretischen Grenzgesetzen bedarf einer gründlichen Erforschung. Im Gebiete höherer Konzentrationen spielt die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekeln eine wichtige Rolle. Die Ionen ändern den molekularen Ordnungszustand der Flüssigkeiten. Dabei verhalten sich z. B. die von Herrn Stuart hervorgehobenen Lösungsmittel Wasser bzw. Äthylalkohol durchaus verschieden. Es liegt das an der tetraedrischen Schwarmstruktur des Wassers einerseits und der kettenförmigen Struktur der Alkoholmolekeln andererseits. Ob man beispielsweise zu viel Wasser wenig Äthanol oder zu viel Äthanol wenig Wasser beimischt, ist stark unterschiedlich. In ersterem Falle ändern sich viele physikalische Erscheinungen, z. B. die Viskosität, wenig, während in letzerem Falle stärkere Veränderungen auftreten. Es müßte möglich sein, dies verschiedenartige Verhalten auch durch räumliche Schüttelversuche zu veranschaulichen, die man stereophotographisch verwerten könnte.

3. Auch Kolloidelektrolyte zeigen starken Dispersionseffekt der Leitfähigkeit und einen großen Wien-Effekt, woraus man auf interionische Wirkungen schließen muß.

Die Viskosität starker Elektrolyte nimmt durchaus nicht immer mit wachsender Konzentration ab, wie Herr Seelich meint. Es kommt durchaus auf den Konzentrationsbereich an. Im Gebiete genügend verdünnter Lösungen verläuft die Viskosität η nach dem von mir berechneten Gesetz $\eta = \eta_0 (1 + A\sqrt{c})$. Hierin bedeuten η_0 die Viskosität des reinen Lösungsmittels und c die Elektrolytkonzentration. A ist positiv und hängt in komplizierter Weise von den Wertigkeiten der Ionen, den Ionenbeweglichkeiten, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, der Temperatur u. s. f. ab. Die neueren Messungen von Asmus u. a. ergeben ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie.

Kratky (Berlin): Zu den Nahordnungseffekten bei stäbchenförmigen Teilchen, die sich aus den interessanten Modellversuchen des Herrn Vortragenden so überzeugend ergeben, besteht eine Analogie auf dem Gebiet der hochmolekularen Stoffe. Ich vertrete seit langem die Auffassung, daß mizellare Systeme, auch falls makroskopisch betrachtet Unordnung vorliegt (also fehlen der Doppelbrechung, Auftreten von Röntgendiagrammen mit gleichmäßigen Kreisen usw.) eine „Ordnung in kleinen Bereichen" besitzen, indem benachbarte Micellen annähernd parallel gelagert sind und nur durch Addition der gegenseitigen kleinen Verwerfungen bzw. der Verwerfungen von Micellgruppen gegeneinander eine Mannigfaltigkeit aller Richtungen in einem größeren Bereich erzielt wird. Eine Begründung für diese Vorstellung wurde seinerzeit aus der hohen Dichte mizellarer Systeme abgeleitet sowie aus optischen Untersuchungen[1]). Die schönen Modellversuche machen das Zustandekommen dieser Ordnung in kleinen Bereichen unmittelbar anschaulich.

Zu den Modellversuchen mit kugelförmigen Teilchen möchte ich noch bemerken: anläßlich der Diskussion des Röntgendiagramms von flüssigem Quecksilber bzw. der Interpretation der daraus von Debye und Mencke abgeleiteten Abstandsstatistik bin ich zur Auffassung gelangt, daß die einatomige Flüssigkeit als ein in solcher Weise verwackeltes Kristallgitter aufzufassen sei, daß sich sämtliche Anordnungen der Atome zustande bringen lassen, wenn man, von einer gittermäßigen Ordnung ausgehend, jedem Atom relativ zu seinen Nachbarn eine bestimmte Streuung seiner Lage erteilt. Dadurch, daß die Verrückung nicht wie beim Kristall relativ zu einem starren Gesamtgerüst (dem ungestörten Gitter), sondern relativ zu den ebenfalls aus den Ruhelagen gerückten Nachbarn erfolgt, nehmen die Relativverschiebungen zweier Atome A und B mit ihrer Entfernung zu; sie ergeben sich als die vektorielle Summe aus den einzelnen Relativverschiebungen, die in der Reihe der Atome zwischen A und B immer je zwei Nachbarn voneinander haben[2]). Eine auf diesem Postulat aufgebaute Theorie gab eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ich glaube, daß die Modellversuche die wesentlichen Annahmen der seinerzeitigen Betrachtungen anschaulich machen und möchte den Herrn Vortragenden fragen, ob er mit dieser Auffassung übereinstimmt.

Wöhlisch (Würzburg) stellt die Frage, ob die von Herrn Stuart gezeigten Ordnungseffekte von Bedeutung sind für die Entstehung von Ordnung auf biologischem Gebiet, insbesondere die Entstehung belebter Materie aus unbelebter.

Seelich (Berlin-Dahlem): Frage: Kann die Viskositätsverminderung des Wassers nach Zugabe sehr geringer Mengen von KCl (Minimum der Viskosität bei sehr geringen Konzentrationen) durch einen Modellversuch veranschaulicht werden, und wie hat man sich diesen Effekt vorzustellen?

F. H. Müller (Leipzig): Im Film war zu sehen, wie offenbar zu jeder Molekül- bzw. Kraftfeldform ein bevorzugter Zusammenlagerungstypus gehört, der meist auch besondere Eigenarten der Substanz gut zu verstehen gestattet. Man sollte demgemäß es für verhältnismäßig aussichtslos halten, für alle die möglichen Typen gemeinsame Gesetzmäßigkeiten zu finden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Aufstellung von weitgehend allgemein gültigen Zusammenhängen zuweilen möglich ist.

Ein typisches Beispiel dafür bildet die Abhängigkeit des Dipolmomentes eines Moleküls vom zur Mes-

[1]) O. Kratky,, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934).
[2]) O. Kratky, Physik. Z. **34**, 482 (1933).

sung verwendeten Lösungsmittel[1]). Das Dipolmoment ist oft eine glatte und für verschieden große Momente durch einfache Ähnlichkeit umrechenbare Funktion der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel (siehe Fig. 1 u. 2)[2]). Diese Feststellung war keineswegs ein als selbstverständlich erwartetes Ergebnis; denn die Änderung des Momentes durch das Lösungsmittel sollte eigentlich von der Lagerung der benachbarten Lösungsmittelmoleküle stark abhängen, die wiederum mit der Gestalt der Lösungsmittelmoleküle, kugelig wie CCl_4, länglich wie n-Hexan, blättchenförmig wie Benzol, ganz verschieden sein sollte. Wenn sich stattdessen eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit ergab, so mag das ein Hinweis dafür sein, daß man neben der Untersuchung von speziellen Strukturtypen, wie sie der Film nahelegt, auch vom Aufsuchen möglichst allgemein gültiger Zusammenhänge, wie sie das genannte Beispiel oder auch die van Arkel'sche Beziehung[3]) und andere Regeln darstellen, ablassen sollte.

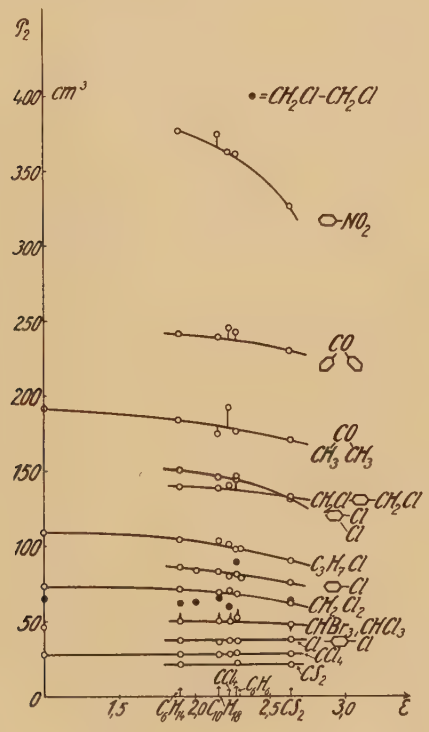


Fig. 1. Molekularpolarisation $P = \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha\right)$ als Funktion der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel für verschiedene gelöste polare und unpolare Stoffe.

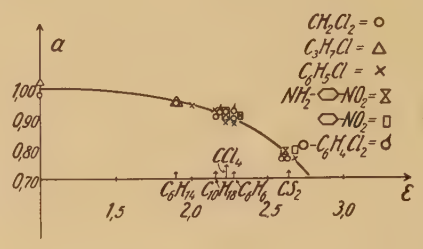


Fig. 2. Orientierungsanteil von P $P_{or} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3hT}$, bezogen auf den Wert als Gas $\left(a = \frac{P_{or} \text{ in Lösung}}{P_{or} \text{ Gas}}\right)$, aufgetragen wie oben.

Ostwald (Leipzig): Es gibt Erscheinungen, die man so oft gesehen hat, daß man aufhört, sich über sie zu wundern, trotzdem sie merkwürdig genug sind. Zu diesen gehören die zwei-, drei- und mehrphasigen Flüssigkeitsgemische, also als Schulbeispiel: Phenol—Wasser. Hier haben wir Flüssigkeiten, die alle aus denselben Molekülen, nur in verschiedenen Mischungsverhältnissen, bestehen, und dabei doch so verschieden sind, daß sie Grenzflächenspannung zueinander zeigen. In diesen Schichten muß offenbar die übermolekulare Struktur, also die Anordnung der an und für sich gleichen Moleküle, eine grundverschiedene sein, je nach dem Mischungsverhältnis der Moleküle und der Temperatur.

Stuart (Dresden), Schlußwort zu:

1. Das ist nicht der Fall.
2. Räumliche Schüttelversuche sind geplant.
3. Ich stimme der Auffassung des Herrn Kratky über die Art der Verwacklung des ursprünglichen Gitters durchaus zu.
4. Ich glaube nicht, daß diese Ordnungserscheinungen das Entstehen des organischen Lebens begreiflich machen können.

5. u. 6. Die Möglichkeiten der Strukturänderungen und ihr Einfluß auf die Viskosität sind so vielfältig und von Stoff zu Stoff so verschieden, daß sich allgemeine Aussagen von vornherein kaum machen lassen.

Es wird physikalische Größen geben, die von Stoff zu Stoff strukturbedingte Unterschiede aufweisen und wieder andere, die von der besonderen Art der jeweils vorliegenden Nahordnung weniger abhängen. Nur für die letzteren lassen sich allgemeine Regeln aufstellen. Die Viskosität scheint zu den Größen zu gehören, die besonders stark von der jeweils vorliegenden Art der Zusammenlagerung mit den Nachbarn abhängen.

---

[1]) F. H. Müller, Physik. Z. **34**, 689 (1933); **35**, 346 (1934); **38**, 283 (1937).

[2]) Abweichungen von dieser Funktion zeigen dagegen derartige besondere Lagerungsverhältnisse an, wie sie der Film nahelegt. Sie wurden genau in diesem Sinne in der erstgenannten Arbeit gedeutet. Andererseits war die DK-Funktion so allgemein, daß sie auch noch gültig bleibt, wenn die DK-Änderung nicht durch einen Lösungsmittelwechsel, sondern durch Änderung der Temperatur stattfand.

[3]) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Z. **33**, 662 (1932) und **35**, 187 (1934).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.

Über die Bestimmung der Größe und Form, sowie der Anisotropie von submikroskopischen Teilchen (Kolloiden und Makromolekülen) mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung.

Von H. A. Stuart (Dresden). (Eingegangen am 30. Juni 1941)

Nach Arbeiten von A. Peterlin und H. A. Stuart.[1])

Einleitung.

Die physikalische Untersuchung von Kolloiden und Makromolekülen bietet heute noch ganz große Schwierigkeiten. Das gilt in verstärktem Maße für Kettenmoleküle mit ihrer inneren Beweglichkeit und undefinierten Form.

Große Moleküle können nur in Flüssigkeiten und Lösungen untersucht werden, wobei die für den Gaszustand brauchbaren molekularen Theorien häufig nicht mehr angewandt werden können. Das liegt bekanntlich vor allem an der Unsicherheit im inneren Felde und an unserer noch sehr mangelhaften Einsicht in den molekularen Ordnungszustand bei dichter Packung der Moleküle. Dazu kommt, daß die bei kleinen Einzelmolekülen so bewährten Methoden zur Vermessung des Kerngerüstes, von Eigenschwingungen, elektrischen Momenten, Polarisierbarkeiten usw. bei vielatomigen Molekülen nicht mehr zum Erfolg führen.

Es gibt nun verschiedene Wege, hier weiter zu kommen. Der eine ist natürlich der, daß man versucht, die molekularen Gastheorien zu erweitern und auf Flüssigkeiten und Lösungen zu übertragen, indem man der für die Flüssigkeiten charakteristischen Nahordnung Rechnung trägt. Eine diesbezügliche Erweiterung muß sowohl das Debye'sche Behinderungspotential wie auch die bisher meistens vernachlässigte Anisotropie des inneren Feldes berücksichtigen. Eine Erweiterung der Theorie der elektrischen und optischen Polarisation in Flüssigkeiten, die diese beiden unbedingt zu beachtenden Effekte berücksichtigt, haben Herr Peterlin und ich ausgearbeitet[2]). Es hat sich aber dabei ergeben, daß diese schon recht komplizierten Ansätze nur in einfacheren Fällen ausreichen, die wirklichen Verhältnisse darzustellen. Es spielen also noch andere nur zum Teil übersehbare Effekte mit, so daß die Anwendung der molekularen Theorie auf Flüssigkeiten und Lösungen im allgemeinen nur qualitative Ergebnisse liefert.

Beschränkt man sich jedoch auf sehr große Moleküle, die man in ein Lösungsmittel aus kleinen Molekülen einbettet, so kann man die Schwierigkeiten der molekularen Theorien umgehen und bestimmte Teilchenkonstanten, die zum Teil als Mittelwerte über die Konstanten der einzelnen Bindungen anzusehen sind, bestimmen, indem man die Kontinuumstheorie ansetzt. Deren Voraussetzungen sind ja erfüllt, sobald das Molekül in allen drei Dimensionen groß gegen die molekulare Struktur des Lösungsmittels ist. Außerdem sind große Moleküle (Makromoleküle) aus zahlreichen weitgehend sich immer wiederholenden Elementargruppen aufgebaut, bestehen also genähert aus gleichgebauten Volumelementen und können daher auch weitgehend als homogen behandelt werden. Für in allen drei Dimensionen große Moleküle, z. B. Eiweißmoleküle, haben wir die Bezeichnung Kornmoleküle vorgeschlagen. Die bekannten Ketten- oder Fadenmoleküle fallen streng genommen nicht darunter, doch sind Ketten, wie z. B. die des Polystyrols oder der Zellulose, auch in den Querdimensionen schon so groß, daß die Anwendung der Kontinuumtheorie qualitativ brauchbare Ergebnisse liefern wird.

Es erscheint daher vernünftig, das so schwierige Gebiet der homogenen Flüssigkeiten sowie der Kettenmoleküle in Lösung nicht nur vom Grenzfall des freien Einzelmoleküls im Gase her mit Hilfe erweiterter molekularer Theorien anzugreifen, sondern auch mit Hilfe der Kontinuumstheorie von der Seite des quantitativ erfaßbaren Verhaltens von großen homogenen Teilchen in einem indifferenten Lösungsmittel ohne molekulare Struktur. Untersucht man das Verhalten von immer kleiner werdenden Teilchen bis herab zur Größe der umgebenden Moleküle und macht schließlich die Teilchen den Lösungsmittelmolekülen gleich, so hat man einen Übergang von der Lösung großer Teilchen zu immer kleiner werdenden Molekülen und schließlich zur homogenen Flüssigkeit selbst, den man experimentell und theoretisch schrittweise verfolgen kann.

Unter diesem Gesichtspunkt haben wir eine Reihe zusammenhängender Erscheinungen, nämlich die künstliche Doppelbrechung,

[1]) A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik **112**, 129 (1939); **112**, 1 (1939).

[2]) A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik **113**, 663 (1939).

d. h. die elektrische, magnetische und Strömungsdoppelbrechung sowie die innere Reibung, herausgegriffen und teils experimentell, teils theoretisch untersucht. Die Arbeiten über die Kontinuumstheorie der genannten Erscheinungen sind abgeschlossen und haben unter anderen eine Methode geliefert, um die Größe und Form sowie die optische, elektrische und magnetische Anisotropie (Form und Eigenanisotropie) für Teilchen der Größe von 10 Å bis 50000 Å zu bestimmen. Diese Theorie erfaßt naturgemäß sowohl Kolloide wie Kornmoleküle in Lösung, und zwar quantitativ, während ihre Anwendung auf Kettenmoleküle häufig nur qualitative, aber in vielen Fällen nützliche Schlüsse zulassen wird. Es können also zur Zeit sowohl die molekulare wie die Kontinuumstheorie auf Flüssigkeiten und Lösungen von Kettenmolekülen nur mit einer gewissen Vorsicht angewandt werden, und es ist notwendig, daß man bei allen Schlußfolgerungen die Voraussetzungen und Grenzen der jeweils angewandten Theorie klar übersieht. Das gilt auch für die Wiener'sche Theorie der Stäbchendoppelbrechung, die ja nur einen Sonderfall der Kontinuumstheorie darstellt (völlig ausgerichtete Zylinder, deren Durchmesser groß gegen die Struktur der Umgebung ist).

Ich will nun im folgenden versuchen, möglichst ohne Mathematik die wesentlichen Punkte und die gemeinsamen Züge der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung herauszustellen und den allgemeinen Gedankengang ganz roh zu skizzieren, wobei vor allem auf die künstliche Doppelbrechung eingegangen werden soll.

Allgemeine Grundlagen.

In einer Suspension oder Lösung sind wegen der Temperaturbewegung die Teilchen bezüglich ihrer Orientierung völlig ungeordnet, die Lösung ist nach außen isotrop. Die Teilchen selbst nehmen wir zunächst als starr, homogen, von einheitlicher Größe, nicht leitend, dipollos, diamagnetisch, ungeladen und von der Form von Rotationsellipsoiden an. Wir betrachten also ein Idealkolloid, ein wirkliches Kolloid oder Makromolekül wird diesen Voraussetzungen immer nur zum Teil genügen. Ferner betrachten wir fürs erste nur Teilchen, deren Abmessungen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes, also kleiner als etwa 1000 Å sind, so daß das Feld der erregenden Lichtwelle am Ort des Teilchens als homogen betrachtet werden kann. Das umgebende, aus kleinen Molekülen bestehende Mittel betrachten wir als isotrop und indifferent. Die Lösung sei so verdünnt, daß keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander auftritt.

Nun werden die ellipsoidförmigen Teilchen durch eine äußere, elektrische oder magnetische oder mechanische Kraft orientiert und damit das ganze Medium anisotrop und doppelbrechend gemacht. Die Größe der meßbaren Doppelbrechung hängt dann einmal von den optischen Konstanten des Teilchens und außerdem vom Orientierungsgrad, d. h. denjenigen Konstanten, die für die Orientierung maßgebend sind, ab, so daß man aus der Doppelbrechung alle Größen ermitteln kann.

Um das im einzelnen zu verfolgen, betrachten wir jetzt die Teilchen und ihr Verhalten in einem äußeren elektrischen Felde etwas näher. Denken wir uns ein ellipsoidförmiges Teilchen der DK $\bar{\varepsilon}$ in einem Mittel der DK ε_l eingebettet. Bringen wir das Teilchen in ein elektrisches Feld (s. Fig. 1),

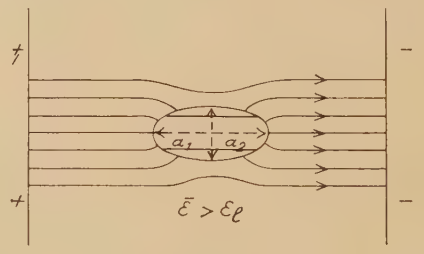


Fig. 1. Ellipsoidteilchen im elektrischen Felde.

so sind die vom äußeren Felde in ihm induzierten Momente im allgemeinen verschieden, je nach der Orientierung des Teilchens, ob es also z. B. parallel oder senkrecht zum Felde orientiert ist. Das Teilchen ist also elektrisch anisotrop. Handelt es sich um Licht, also um ein elektrisches Feld sehr hoher Wechselzahl, so sprechen wir von der optischen Anisotropie. Diese Anisotropie kann nun zwei Ursachen haben. Jede Abweichung von der Kugelgestalt gibt eine sog. Formanisotropie, die also auch dann vorhanden ist, wenn die einzelnen Volumenelemente des Teilchens völlig isotrop aufgebaut sind. Die Formanisotropie ist eindeutig durch das Achsenverhältnis $p = a_1/a_2$, a_1 Symmetrieachse, sowie durch die DK des Teilchens und des Mediums bestimmt. Sie beruht auf der Wechselwirkung der in den einzelnen Volumenelementen induzierten elektrischen Momente. Neben der Formanisotropie kann das Teilchen noch eine Eigenanisotropie besitzen, die durch eine Anisotropie im inneren Aufbau[3]), also z. B. eine Anisotropie der

[3]) Die Eigenanisotropie beruht teils auf einer anisotropen Bindung der optischen Elektronen, teils auf der Wechselwirkung der in den einzelnen Atomen

Elementargebiete, also nicht durch die äußere Form bedingt ist, und die wir durch die Einführung von verschiedenen Dielektrizitätskonstanten bzw. Brechungsindizes für die Hauptachsenrichtungen beschreiben, so wie wir z. B. einem nicht kubischen Kristall verschiedene Hauptbrechungsindizes zuordnen. Dazu ein Beispiel: Ein Kochsalzteilchen ist wegen des regulären Gitters aus lauter isotropen Volumenelementen aufgebaut, ein kugelförmiges Teilchen daher elektrisch isotrop. Ein ellipsoidförmiges NaCl-Teilchen würde nur eine Formanisotropie aufweisen, und auch die nur solange als $\bar{\varepsilon} \neq \varepsilon_l$ ist. Dagegen besitzt ein Quarzteilchen wegen seiner hexagonalen Gitterstruktur von vornherein eine Eigenanisotropie. Daher ist bereits ein kugeliges Teilchen anisotrop. Ein ellipsoidförmiges Teilchen würde sowohl Eigen- als Formanisotropie besitzen. Im allgemeinen werden wir beide Arten von Anisotropie nebeneinander haben. Eine Anisotropie des Einzelteilchens in der Lösung ist nach außen natürlich unmerklich, solange die Teilchen völlig ungeordnet verteilt sind. Eine Doppelbrechung des Mediums erhalten wir also erst, wenn die Teilchen geordnet werden, und wenn sie außerdem optisch anisotrop sind, da geordnete isotrope Teilchen natürlich keine Anisotropie des Mediums ergeben können.

Beschränkt man sich auf Teilchen mit Rotationssymmetrie, so läßt sich die Doppelbrechung immer als Produkt zweier Faktoren darstellen, eines Orientierungs- und eines optischen Faktors, also

$$\triangle n = n_p - n_s \text{ [4]} \sim f(g_1 - g_2).$$

Für unsere weiteren Betrachtungen genügt es, wenn wir einsehen, von welchen Größen die beiden Faktoren abhängen.

Das optische Glied $(g_1 - g_2)$ ist bei allen drei Arten der künstlichen Doppelbrechung gleich, und lediglich durch die optische Anisotropie des Teilchens, d. h. durch die elektrische Anisotropie bei den hochfrequenten Wechselfeldern des Lichtes bestimmt, also lediglich eine Funktion von Form, Größe und Hauptbrechungsindizes der Teilchen.

Das Orientierungsglied f erfordert eine nähere Betrachtung. Zwischen der Orientierung in einem elektrischen oder magnetischen Felde einerseits und der in einem Strömungsfelde andererseits besteht ein prinzipieller Unterschied. Im elektrischen und in dem ihm völlig analogen magnetischen Falle haben wir es mit einem sog. Potentialfelde zu tun. Die Teilchen streben der Lage kleinster potentieller Energie zu, d. h. sie suchen sich, wie etwa kleine Magnete, in einem Magnetfelde in eine Gleichgewichtslage einzustellen. Dieser Einstellung wirkt die ungeordnete Temperaturbewegung entgegen, so daß der Grad der Orientierung von der Temperatur abhängt. Die Lage kleinster potentieller Energie oder die Gleichgewichtslage hängt von induzierten Momenten ab, Teilchen mit nur Formanisotropie suchen sich, falls $\bar{\varepsilon} > \varepsilon_l$ ist, mit der langen Achse parallel zum Felde einzustellen, sonst senkrecht[5]). Die Einstellung und damit die Verteilungsfunktion oder das Orientierungsglied f hängen ab vom Achsenverhältnis $p = a_1/a_2$, dem Volumen v und den Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 sowie vom elektrischen Felde E und der Temperatur.

Für die Einstellung im magnetischen Felde gilt das Entsprechende, nur daß an Stelle der Hauptdielektrizitätskonstanten die Permeabilitäten treten.

Nun kommen wir zum Strömungsfelde oder zur Strömungsdoppelbrechung. Hier gibt es keine stabile Gleichgewichtslage. Vielmehr handelt es sich um ein Umwirbeln in der Flüssigkeit, d. h. eine Rotation mit wechselnder Geschwindigkeit, die aber immer im selben Sinne verläuft. Das gibt natürlich eine ungleichmäßige Verweilzeit der Teilchen in den einzelnen Raumrichtungen und damit eine anisotrope Verteilung. Die Berechnung der Verteilungsfunktion ist also in beiden Fällen wesentlich verschieden.

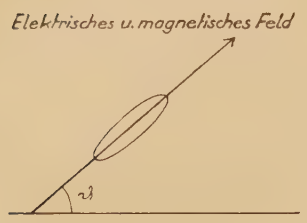
Betrachten wir ein laminares Strömungsfeld, wie es etwa im Couette-Apparat zwischen zwei Zylindern, einem festen und einem rotierenden verwirklicht ist. In dieser Strömung erfährt ein Teilchen eine ständige räumliche Drehbewegung in stets gleichbleibendem Sinne. Um das Wesentliche zu erkennen, verfolgen wir den ebenen Fall und sehen an Hand der Fig. 2, daß das Drehmoment am größten ist, wenn das Teilchen senkrecht zur Strömungsrichtung steht und 0 wird, wenn es genau parallel dazu steht. Das Drehmoment wirkt immer im selben Sinne. Daher ist die Drehgeschwindigkeit des mitgeführten Teilchens in der Querstellung am größten und in der Parallelstellung am kleinsten. Das Teilchen ver-

vom äußeren Felde induzierten Momente. Sind diese Atome nicht kubisch angeordnet, so kann schon bei isotrop gebundenen Elektronen, also auch bei kugelsymmetrischen isotrop polarisierbaren Atomen, das Elementargebiet anisotrop werden.

[4]) n_p und n_s = Brechnungsindizes für parallel und senkrecht zur Vorzugsrichtung schwingendes Licht.

[5]) Es sei an einen Vorlesungsversuch erinnert, bei dem sich ein Hartgummistäbchen in Luft parallel und in Nitrobenzol senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes einstellt.

Orientierung

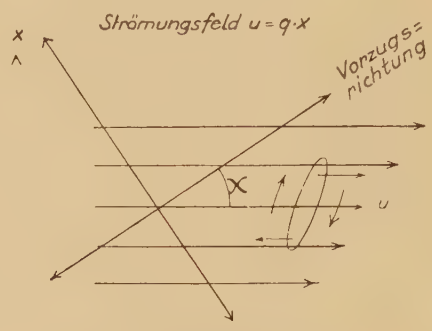


Einstellung in einem Potentialfeld

$U = U(\vartheta)$

$f = f\,(U/kT) =$
$= f\,(E, T, v, p, \varepsilon_1, \varepsilon_2).$

Vorzugsrichtung ist die Feldrichtung. Sättigungseffekte spielen praktisch keine Rolle.



Drehbewegung

$f = f\,(v, p, T, q) = f\,(q/D, p)$

Rotationsdiffusionskonstante

$$D = \frac{kT}{\frac{16}{3}\eta a_1 a_2^2}\,[p]$$

Vorzugsrichtung hängt vom Geschwindigkeitsgefälle q und von D ab. Geht $\sigma = q/D$ von $0 \to \infty$, so geht χ von $45^0 \to 0^0$

$$\chi - \pi/4 = \frac{\sigma}{12}\left[1 - \frac{\sigma^2}{108}(\ldots.)\right]$$

Fig. 2. Zur Orientierung in einem Potential- und Strömungsfelde.

weilt also am längsten parallel der Strömung, dort treffen wir es am häufigsten an. Daher wird die Verteilungsfunktion eines von der Strömung einfach mitgeführten Teilchens in der Parallellage ein Maximum besitzen. Nun kommt aber noch die Brown'sche Wärmerotationsbewegung hinzu, die in zunächst überraschender Weise nicht nur den Grad, sondern auch die Vorzugsrichtung der Einstellung beeinflußt. Dabei geht mit wachsendem Einfluß der Brown'schen Bewegung die Vorzugsachse immer mehr in die 45°-Richtung über (siehe Fig. 2). Die Ursache dieser Erscheinung ist die Rückdiffusion der Teilchen, die die bevorzugte Orientierung auszugleichen strebt. Wir erhalten also einen Diffusionsstrom, der durch die Rotationsdiffusionskonstante D beschrieben wird, und der die Teilchen aus der Parallelrichtung (u-Richtung) nach allen Seiten herausdreht, also der allgemeinen, von der Strömung erzwungenen Drehbewegung teils gleich-, teils entgegengerichtet ist. Dadurch wird die Vorzugsrichtung der Verteilungsfunktion gedreht. Die Verteilung der Ellipsoide auf alle Raumrichtungen hängt von ihrem Volumen v, dem Achsenverhältnis p sowie dem Geschwindigkeitsgefälle q und der Zähigkeit η ab. Ihre quantitative Berechnung ist Herrn Peterlin[6]) gelungen, wodurch es dann auch möglich geworden ist, sowohl die innere Reibung wie die Strömungsdoppelbrechung[7]) für Ellipsoidsuspensionen in aller Strenge und für jedes Geschwindigkeitsgefälle zu berechnen.

Bei überwiegender Brown'scher Bewegung ist die Vorzugsrichtung praktisch die 45°-Richtung. Die Abweichungen von der völlig ungeordneten, also isotropen Verteilung sind dabei so gering, daß sie sich in der spez. Viskosität überhaupt nicht mehr bemerkbar machen. Diese ist daher nur eine Funktion der Form der Teilchen und vom Geschwindigkeitsgefälle unabhängig. Die geringe Einstellung der Teilchen macht sich lediglich bei der Strömungsdoppelbrechung bemerkbar, wo man Differenzeffekte, nämlich die Brechungsindizes für zwei aufeinander senkrecht schwingende Lichtwellen, also nicht Abweichungen vom mittleren Brechungsindex mißt, und ergibt eine Doppelbrechung, die proportional mit dem Geschwindigkeitsgefälle verläuft. Dieser Fall ist bei Teilchen bis etwa 100 Å verwirklicht (siehe Tabelle I).

Tabelle I. Teilchengröße.

	< 100 Å Totale Brown'sche Bewegung	Teilchengröße 100—50000 Å
Vorzugsrichtung	$\sim 45^0$	$45^0 \to 0^0$, s. Fig. 3
Strömungsdoppelbrechung	$\Delta n \sim q$	strebt einem Sättigungswerte zu, Fig. 3
Innere Reibung	$v = v_0(p)$ unabhängig von q	Strukturviskosität; v nimmt mit q ab bis zu einem bestimmten Grenzwert v_∞

$$v = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}.$$

Bei größeren Teilchen (siehe Tabelle I) kommen wir in Gebiete, wo der Einfluß der Strömung gegenüber der Brown'schen Bewegung, also auch die Abweichungen von der ungeordneten Verteilung, größer werden. Die Doppelbrechung ver-

[6]) A. Peterlin, Z. Physik **111**, 232 (1938); Kolloid-Z. **86**, 230 (1939).

[7]) A. Peterlin und A. H. Stuart, Z. Physik **112**, 1 (1939).

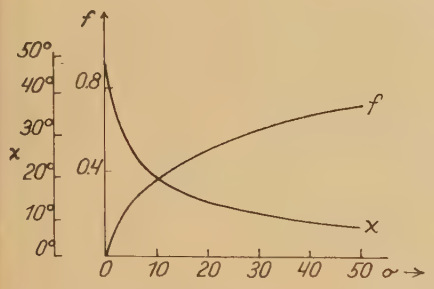


Fig. 3. Verlauf des Betrages und des Auslöschwinkels χ der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von $\sigma = q/D$ für $p = 16$ bzw. $1/16$.

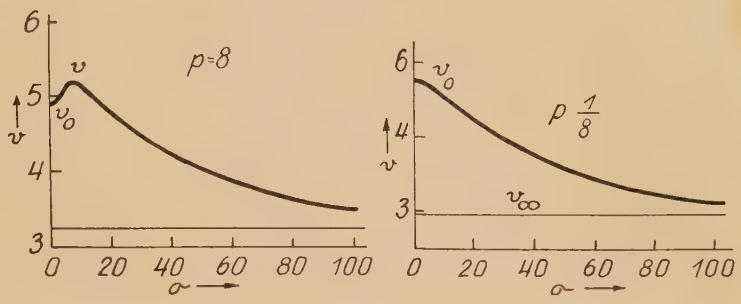


Fig. 4. Verlauf der Strukturviskosität $v = v_p(\sigma)$
a) für gestreckte Rotationsellipsoide $p = 8$, b) für abgeplattete Rotationsellipsoide $p = 1/8$.

läuft nicht mehr proportional mit q, sondern strebt einem Sättigungswert zu (siehe Fig. 3). Dabei wird auch die innere Reibung vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig (vgl. Fig. 4), die uns zeigt, daß bei gestreckten Teilchen $p > 1$, die innere Reibung zuerst zunimmt, dann ständig abfällt und schließlich einem Grenzwert v_∞ zustrebt. Dieser ist erreicht, wenn die Brownsche Bewegung die ungleichförmige Drehung im Strömungsfelde überhaupt nicht mehr stört, die Teilchen also bevorzugt parallel zur Strömung anzutreffen sind. Abgeplattete Ellipsoide geben von vornherein einen Abfall der Viskosität mit dem Geschwindigkeitsgefälle. Wir haben es hier mit einem besonderen Fall von Strukturviskosität zu tun, der nicht auf der Wechselwirkung der Teilchen, sondern nur auf ihrer verschiedenen Einstellung in Strömungsfeldern mit verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle beruht. Man versteht z. B. ohne weiteres, daß gestreckte Teilchen, je mehr sie sich parallel zur Strömung einstellen, um so weniger die Strömung stören, so daß die innere Reibung mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle abnimmt.

Hat man für die verschiedenen Fälle der elektrischen, magnetischen oder mechanischen Einwirkung die Verteilung der Teilchen auf die einzelnen Raumrichtungen berechnet, so erhält man die Doppelbrechung des Mediums, d. h. den Brechungsindex für zwei aufeinander senkrecht schwingende Lichtwellen, indem man nach bekannten Verfahren die in den einzelnen Teilchen vom elektrischen Felde der einfallenden Lichtwelle induzierten Momente berechnet, über alle Teilchen summiert und mittels der Verteilungsfunktion über alle Lagen mittelt.

Bestimmungsmethoden der Teilchenkonstanten.

Bei der praktischen Durchführung der Bestimmung der Teilchenkonstanten erscheint es zweckmäßig, zwischen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser kleiner und größer als 1000 Å zu unterscheiden.

1. Teilchen zwischen 10 Å und 1000 Å. Dieser Bereich ergibt sich aus den Grenzen, die der uneingeschränkten Anwendbarkeit der hier entwickelten Kontinuumstheorie der künstlichen Doppelbrechung gesetzt sind.

Bei kleinen Orientierungseffekten stehen uns zunächst 8 bzw. 9 Gleichungen zur Verfügung. Einmal gelten für die drei Arten der Doppelbrechung folgende 4 Gleichungen, die Funktionen der zu bestimmenden, jeweils rechts aufgeführten Teilchenkonstanten sind (s. S. 166).

Dabei sind meßbar die Doppelbrechung Δn, die Volumenkonzentration c, die elektrische und magnetische Feldstärke E bzw. H, das Geschwindigkeitsgefälle q der Strömung, die Zähigkeit der Lösung η_l, der Auslöschwinkel χ (d. h. Winkel zwischen der Vorzugsrichtung und der Strömungsrichtung, siehe Fig. 2). Die unbekannten Teilchenkonstanten sind das Teilchenvolumen v und das Achsenverhältnis $p = a_1/a_2$, wo a_1 die Symmetrieachse bedeutet, so daß bei verlängerten Rotationsellipsoiden $a_1 > a_2$, also $p > 1$ und bei abgeplatteten $p < 1$ ist. Mit den weiterhin gesuchten Konstanten, nämlich den Hauptbrechungsindizes n_1 und n_2, den Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 und den Hauptpermeabilitäten μ_1 und μ_2 haben wir insgesamt 8 unbekannte Teilchenkonstanten.

Kerr'sche Konstante (elektrische Doppelbrechung)

$$K = \frac{\Delta n}{c \cdot n \cdot E^2} = \frac{2\pi}{15 n^2} \frac{v}{kT} (g_1 - g_2)(g_{e_1} - g_{e_2}) = K(v, p, n_1, n_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2), \quad (1)$$

Cotton-Mouton-Konstante (magnetische Doppelbrechung)

$$C = \frac{\Delta n}{c \cdot n \cdot H^2} = \frac{2\pi}{15 n^2} \frac{v}{kT} (g_1 - g_2)(g_{m_1} - g_{m_2}) = C(v, p, n_1, n_2, \mu_1, \mu_2), \quad (2)$$

Maxwell'sche Konstante (Strömungsdoppelbrechung)

$$M = \frac{\Delta n}{c \cdot n \cdot q \eta_l} = \frac{2\pi}{15 n^2} \frac{v}{kT} (g_1 - g_2) \left(\frac{b}{[p]}\right) = M(v, p, n_1, n_2), \quad (3)$$

Auslöschwinkel $\chi = \pi/4$ im Strömungsfelde (siehe Fig. 2)

$$\frac{q \eta_l}{1 \lambda} \cdot \frac{v}{kT} \cdot \frac{1}{[p]}. \quad (4)$$

k ist die Boltzmann'sche Konstante, T die absolute Temperatur, n der Brechungsindex der Lösung, $[p]$ ist eine reine Funktion des Achsenverhältnisses

$$b = \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + a_2^2}.$$

Außer den obigen vier Gleichungen erhält man durch Mittelwertsbildung drei weitere, wenn man für $\bar{n}$, $\bar{\varepsilon}$ und $\bar{\mu}$ die Konstanten der massiven Substanz einsetzt, nämlich

$$\bar{n}^2 = \frac{n_1^2 + 2 n_1^2}{3}; \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}; \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_1 + 2\mu_2}{3}. \quad (5\text{–}7)$$

Bei dipollosen Stoffen hat man als 8. Gleichung die Näherungsbeziehung:

$$\frac{\varkappa_{el}}{\varkappa_{opt}} = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{n}^2 - 1} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{n_1^2 - 1} = \frac{\varepsilon_2 - 1}{n_2^2 - 1}. \quad (8)$$

Da bei kleineren Teilchen der Winkel χ noch keine meßbaren Abweichungen vom 45°-Winkel zeigt, benutzen wir an Stelle von Gleichung (4) die schon von Eisenschitz[8]) angegebenen Beziehungen zwischen der Konstanten der spez. Viskosität und der Form der Teilchen, die aus graphischen Darstellungen entnommen werden können, also eine Beziehung von der Form

$$\nu = \nu_0(p); \quad \nu = \frac{\eta_{sp}}{c}; \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (9)$$

wo η die Viskosität der Suspension, η_0 die des Lösungsmittels bedeutet.

Von vornherein sind also für die 8 Unbekannten genügend Gleichungen vorhanden. Wir betrachten nun verschiedene Fälle:

a) Reine Formdoppelbrechung: $n_1 = n_2$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\mu_1 = \mu_2$. Bei Kolloiden oder bei in allen drei Richtungen großen Molekülen (Kornmolekülen) mit isotroper Struktur ist die Anisotropie ausschließlich durch die Abweichung von der Kugelgestalt bedingt. Außerdem darf man nach den bei kleinen Molekülen gewonnenen Erfahrungen annehmen, daß bei großen Molekülen die Eigenanisotropie um so mehr zurücktritt, je weniger der Anteil der aromatischen und Doppelbindungen ausmacht. Bei einfachen Bindungen fällt eine Eigenanisotropie (Anisotropie der Polarisierbarkeit) wegen der Tetraedersymmetrie des C-Valenzgerüstes, bei 4 C—C-Bindungen genau und, falls noch andere Bindungen vorhanden sind, genähert heraus. Das bedeutet, gesättigte Kohlenwasserstoffe dürften weitgehend formanisotrop sein[9]). Bei reiner Formanisotropie wird das optische Glied $(g_1 - g_2)$ eine Funktion von p und n allein, so daß z. B. die Kerr-Konstante nur noch eine Funktion von v, p, $\bar{n}$ und $\bar{\varepsilon}$ ist, also

$$K = K(v, p, \bar{n}, \bar{\varepsilon}).$$

Setzen wir für $\bar{n}$ und $\bar{\varepsilon}$ die Werte der massiven Substanz ein, so sind v und p die einzigen Unbekannten. Bilden wir das Verhältnis K/M, so fällt v heraus, so daß die Messung von K und M eine direkte Bestimmung von p unabhängig von einer eventuellen Solvathülle ermöglicht, aus der dann weiter auch der Wert für v folgt. Dasselbe folgt aus $\frac{C}{M}$.

Da wir ferner das Achsenverhältnis auch direkt aus der inneren Reibung, Gleichung (9), berechnen können, kann man aus der Übereinstimmung bzw. Nichtübereinstimmung der unabhängig voneinander berechneten Werte erkennen, ob die Voraussetzung bei der Berechnung von p aus der Doppelbrechung, nämlich der Fall reiner Formanisotropie, wirklich vorliegt oder nicht.

b) Teilchen mit Eigenanisotropie. Wie schon erwähnt, haben wir genügend Gleichungen, um alle Konstanten zu ermitteln. Bei Teilchen

[8]) Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 133 (1933); A. Peterlin, Kolloid-Z. **84**, 230 (1939).

[9]) Bei sehr kleinen Molekülen ist bekannt, daß man die optische Anisotropie und ihren Zusammenhang mit der geometrischen Form sehr weitgehend auf die Wechselwirkung der in den einzelnen Atomen induzierten Momente zurückführen kann.

über 100 Å stehen uns noch weitere Gleichungen zur Verfügung, nämlich die dann meßbaren Abweichungen von der 45°-Richtung des Auslöschwinkels und die Abhängigkeit der inneren Reibung vom Strömungsgefälle sowie die Abweichungen von der linearen Abhängigkeit der Maxwell-Konstanten von Strömungsgefälle (Sättigungseffekte, vgl. die Originalarbeiten). Da wir dann mehr Gleichungen als Unbekannte haben, wird man auch bei Teilchen, die den ursprünglich gemachten Voraussetzungen der Starrheit, Nichtquellbarkeit usw. nicht mehr genügen, durch geeignete Kombination der Bestimmungsgleichungen einiges über die Teilchenkonstanten sowie z. B. auch über die Quellbarkeit erfahren können.

Als besonders günstig für die Teilchenformbestimmung erweist sich die Strömungsdoppelbrechung, da sie in den Anfangswerten 2 Gleichungen mit nur 4 Unbekannten (v, p, n_1 und n_2) liefert. Der Auslöschwinkel und die spez. Viskosität allein bestimmen schon eindeutig die Teilchenform und -größe. Aus dem gemessenen Betrage der Strömungsdoppelbrechung kann man dann weiter den optischen Anisotropiefaktor isolieren. Mißt man nun die Doppelbrechung in verschiedenen Lösungsmitteln, so lassen sich damit auch die Hauptwerte des Brechungsindex des Teilchens bestimmen.

2. Teilchen zwischen 1000 Å und 50000 Å: Hier kommen die Feinheiten im Verlauf der inneren Reibung in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle voll zur Geltung, so daß wir aus der Strukturviskosität allein nach Peterlin Größe und Form der Teilchen ermitteln können. Auch die Gleichung für den Auslöschwinkel läßt sich heranziehen und ebenso die Sättigungskurve der Strömungsdoppelbrechung. Der Sättigungswert des Orientierungsgliedes f hängt nämlich ausschließlich vom Achsenverhältnis ab (siehe Fig. 5).

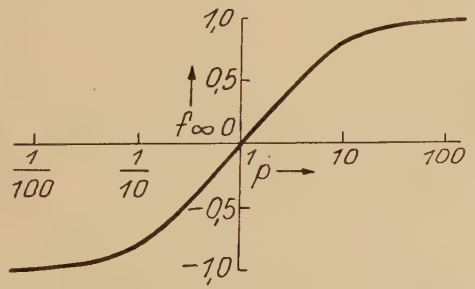


Fig. 5. Sättigungswerte des Orientierungsfaktors f_∞.

Für $p = a_1/a_2 = \infty$ wird $f = 1$, d. h. extrem lange Teilchen sind praktisch parallel zur Strömungsrichtung ausgerichtet.

Bei Untersuchungen von Teilchen über 1000 Å ist nur zu berücksichtigen, daß die bei der Ableitung gemachte Voraussetzung, daß die Lichtwellenlänge groß gegen den Teilchendurchmesser ist, also keine Phasenunterschiede im Bereich des Teilchens auftreten, nicht mehr zutrifft. Bei großen Teilchen wird daher die Berechnung des optischen Gliedes fehlerhaft, dagegen bleiben die Ausdrücke für die Orientierungsglieder erhalten. Bilden wir daher das Verhältnis K/M, C/M und C/K, so fallen die optischen Glieder heraus, und es bleiben die so erhaltenen Gleichungen streng gültig. Dabei sind diese Funktionen folgender Größen:

$$\frac{K}{M} = F_1(\varepsilon_1, \varepsilon_2, p)\,; \qquad \frac{C}{M} = F_2(\mu_1, \mu_2, p)\,;$$

$$\frac{C}{K} = (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \mu_1, \mu_2) = \frac{F_2}{F_1}\,.$$

Aus K/M folgt mit Gleichung (5) und (9) ε_1 und ε_2 und in entsprechender Weise ergibt sich μ_1 und μ_2 und schließlich wegen Gleichung (8) auch n_1 und n_2. Es ist also auch in diesem Bereiche die Bestimmung aller Teilchenkonstanten möglich.

Die obere Grenze unserer Methode ist dadurch gegeben, daß bei größeren Teilchen einmal die in der Theorie vernachlässigten Trägheitskräfte bei der Drehbewegung merklich werden, und daß ferner die große Einstellzeit der stationären Verteilung die Messung stört.

Im Falle realer Kolloide treten als Hauptstörungen die Polydispersität der Form und der Größe, die Abweichungen von der vorausgesetzten Ellipsoidgestalt, mangelhafte Starrheit, Solvatation und die bei organischen Teilchen nie ganz auszuschließende Quellung auf. Durch die Polydispersität wird ganz besonders die Strömungsdoppelbrechung, und zwar der Verlauf außerhalb der Anfangswerte beeinflußt, vgl. dazu die Untersuchungen von Sadron[10]). Die Anfangswerte Gleichung (1—4) und (8) werden jedenfalls noch einfache lineare Mittelwerte sein, die unter Umständen zur Bestimmung der Konstanten eines mittleren Teilchens ausreichen.

Quellung und Solvatation: Es soll noch kurz auf die Rolle der Teilchendichte eingegangen werden. Für die Berechnung der in Gleichung (1—3) definierten Konstanten K, C, M und des Koeffizienten ν_0 aus den Meßwerten ist die Kenntnis der Volumenkonzentration c nötig. Direkt bekannt ist nur die Gewichtskonzentration c_g, aus der sich c zu

$$c = c_g \cdot \frac{\varrho l}{\varrho}$$

[10]) Sadron und Mosimann, J. de Phys. et Rad. IX, 381 und 384 (1938).

berechnet. Die einzusetzende Dichte $\bar{\varrho}$ des Teilchens kann unter Umständen wegen der Quellung und Solvatation von der massiven Substanz abweichen. Die Solvathülle spielt nun bei den Teilchen, für die unsere Betrachtungen aufgestellt wurden, sicher keine große Rolle, da sie gegenüber dem Teilchenvolumen nur klein sein kann. Beträchtlicher könnte der Einfluß der Quellung sein, die das ganze Volumen in Mitleidenschaft zieht und auf diese Weise das $\bar{\varrho}$ wesentlich beeinflußt. In günstigen Fällen (Vorliegen der Meßwerte der Abweichungen vom linearen Verlauf der Doppelbrechung) hat man sogar die Möglichkeit, die Volumenkonzentration als 9. Unbekannte und damit die unbekannte Teilchendichte oder die Quellung zu ermitteln. Man bekäme auf diese Weise eine neue Untersuchungsmethode für die Quellung. Im allgemeinen liegen aber die Verhältnisse umgekehrt, so daß man die aus anderen Erfahrungen bekannte Quellung des Teilchenmaterials zur Bestimmung der wahren Volumenkonzentration heranziehen kann. Andererseits besteht wieder die Gefahr, daß die gequollenen Teilchen an ihrer Starrheit einbüßen, was die quantitativen Beziehungen [Gleichung (1—4) und (9)] abändern würde. Dieser Einfluß wird aber doch nicht so beträchtlich, daß man die genannten Zusammenhänge durch wesentlich andere ersetzen müßte, weil man die Starrheit der Teilchen noch immer als erste Näherung betrachten kann. Vorsicht ist nur bei Kettenmolekülen geboten, wo wir je nach den besonderen Verhältnissen alle Übergänge zwischen hochbeweglichen und steifen Ketten haben werden.

Aus all diesen Ausführungen ergibt sich, daß es bei der Anwendung dieser Beziehungen wichtig sein wird, daß man je nach der Größe und den Besonderheiten des betreffenden Kolloids die geeigneten physikalischen Größen kombiniert.

Experimentelle Untersuchungen über die Grenzen der Kontinuumstheorie.

Wie schon in der Einleitung gesagt, ist es von großem Interesse, festzustellen, wie weit die für größere Teilchen streng gültigen Gleichungen der Kontinuumstheorie noch gelten, wenn die Teilchen ähnliche oder gar dieselben Abmessungen wie die umgebenden Lösungsmittelmoleküle besitzen. Wir haben daher die Untersuchung kleiner Moleküle in Lösung in Angriff genommen. Dabei haben wir, um die bei Kettenmolekülen auftretenden Komplikationen zu vermeiden, starre, blättchenförmige Moleküle, deren Form von vornherein bekannt ist, ausgewählt. Derartige Untersuchungen sind also weniger für die praktische Anwendung als für die prinzipielle Klärung dieser Grundfragen wichtig. Als bisheriges Ergebnis kann ich Ihnen allerdings nur die von Mukatis ausgeführten Messungen des ν-Faktors der spezifischen Viskosität für vier Moleküle angeben. Für Kugeln ist bekanntlich $\nu = 2{,}5$. Bei diesen Benzolderivaten finden wir, wie Fig. 6 zeigt, ganz

			ν_0
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$		1,10
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$		1,96
(9, 10-)Benzo-phenanthren (Triphenylen)	$C_{18}H_{12}$		2,33
(1, 3, 5-)Tri-naphtyl-benzol	$C_{36}H_{24}$		4,50

Fig. 6. Spezifische Viskosität von Blättchenmolekülen.

erhebliche Abweichungen. Man beachte, daß diese Werte sich auf den Grenzfall unendlicher Verdünnung beziehen. Selbstverständlich kann man aus diesen wenigen Daten noch keine verbindlichen Schlüsse ziehen. Es ist ja zu beachten, daß bei so kleinen Teilchen nicht nur die Form, sondern auch die Solvathülle und ferner ev. auftretende Molekülverbindungen die innere Reibung wesentlich beeinflussen werden. Man darf aber erwarten, daß die Messung der inneren Reibung und der Strömungsdoppelbrechung derartiger Moleküle wichtige Aufschlüsse über die Leistungsfähigkeit der Kontinuumstheorie bei der Untersuchung kleinerer Moleküle und dünner Fadenmoleküle geben werden.

So dürften Messungen der inneren Reibung und der künstlichen Doppelbrechung sowohl für die Untersuchung kolloider Teilchen wie großer und kleiner Moleküle in Lösung von großem Nutzen sein.

Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Über Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe.

Von A. Simon (Dresden). (Eingegangen am 31. Juli 1941)

1. Einleitung.

Fortschritte in Wissenschaft und Technik sind meist an ein neues methodisches Können geknüpft. Und ein solch neues methodisches Können war ein von Raman[1]) entdeckter Lichtstreueffekt, der 5 Jahre vorher von Smekal[2]) theoretisch begründet und vorausgesagt worden war.

Da der Effekt in allen drei Aggregatzuständen und auch auf den amorphen Zustand anspricht, wäre er an und für sich zur Aufklärung der Struktur kolloider Systeme besonders berufen. Dieser Anwendung steht jedoch die prinzipielle Schwierigkeit entgegen, daß in kolloiden Systemen die Tyndall-Streuung meist so stark ist, daß sie die Raman-Streuung vollständig überdeckt. So ist es denn verständlich, daß bis heute kaum mehr als einige tastende Versuche vorliegen, den Effekt zur Aufklärung kolloider Substanzen heranzuziehen.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der Hochpolymeren, die man in Lösung als hochdisperse Sole auffassen kann und auf die ich am Schluß noch eingehe.

Der Zweck meines Vortrages ist deshalb, an einigen Beispielen die Vielseitigkeit der Aussagen mit Hilfe des Effekts aufzuzeigen und auf einige kolloidchemische Probleme hinzuweisen. Da das Thema speziell ist, so möchte ich zum Verständnis des Folgenden das Wesen des Effekts kurz erörtern[3]).

2. Das Wesen des Raman-Effektes[4]).

Das Licht wird heute sowohl als elektromagnetische Schwingung eines hypothetischen Äthers wie auch korpuskular aufgefaßt. Wir nehmen den letzteren Standpunkt ein, nach dem das Licht aus Korpuskeln, den Photonen, besteht. Strahlen wir nun monochromatisches Licht in eine Substanz, das heißt, stoßen Photonen gleicher Energie mit den Molekülen einer Substanz günstig zusammen, so werden die Photonen entweder Energie auf die Moleküle übertragen oder von diesen übernehmen. Bezüglich der Energie ε_L eines Lichtquantes gilt:

$$\varepsilon_L = h \cdot \nu \; ; \qquad (1)$$

h = Planck'sche Konstante; ν = Frequenz des Lichtquantes.

Trifft also ein Photon der Energie $h\nu_1$ auf ein Molekül im Energiezustand Eq und wird letzteres dabei in den Energiezustand Ep versetzt, dann strahlt das Photon mit der Restenergie $h\nu_2 = h\nu_{Ra}$, wie die folgende Energiebilanz erkennen läßt:

$$h\nu_1 + Eq = h\nu_{Ra} + Ep$$

$$\nu_{Ra} = \frac{Eq - Ep}{h} + \nu_1.$$

Da die Frequenz $\frac{Eq - Ep}{h}$ sich als identisch mit der aus der Ultrarotspektroskopie bekannten Frequenz der Eigenschwingung[5]) der Atome im Molekül erwies, folgt, daß die dem primären Lichtquant entnommene Energie dazu dient, eine als Kern oder Eigenschwingung bezeichnete Oszillation[6]) der Atome im Molekül auszulösen, also

$$\nu_{Ra} = \nu_1 \pm \nu_{eigen} \qquad (2)$$

ist.

Im Spektrum wird man also neben einer (unverschobenen) Tyndall-Streuung auch eine nach Raman benannte verschobene Strahlung beobachten, die aus der Frequenz ν_1 und ν_{eigen} kombiniert ist und die deshalb als Kombinationsstreuung bezeichnet wird. Da E_p sowohl ein höheres als auch ein niederes Energieniveau als E_q bezeichnet, kann ν_{Ra} größer oder kleiner als ν_1 sein [Gleichung (2)].

Die Frequenzänderung der Primärlinien erweist sich als substanzcharakteristisch, das

[1]) C.V. Raman und K. S. Krishnan, Nature (London) **121**, 501 (1928); Indian J. Physics Proc. Ind. Ass. Cultivat. Sci. **2**, 387 (1928); G. Landsberg und H. Mandelstam, Naturwiss. **16**, 557, 772 (1928).

[2]) A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873 (1923).

[3]) A. Simon, Chemiker-Ztg. **62**, 70 (1938); Angew. Chem. **51**, 783, 808 (1938).

[4]) Zur eingehenden Orientierung sei auf die beiden Monographien von K.W. F. Kohlrausch, der Smekal-Raman-Effekt (Berlin 1931) und Ergänzungsband (Berlin 1938); K.W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **22**, 161, 181, 196 (1934) sowie auf E. Teller in Eucken-Wolf, Handb. d. chem. Physik, Band 9, II (Leipzig 1934) verwiesen. Siehe auch A. Simon, Chemiker-Ztg. **62**, 70 (1938); Angew. Chem. **51**, 783, 808 (1938) dort auch ausführliche Literatur; A. Simon, Forschgn u. Fortschr. **13**, 315 (1937); Research and Progress IV **78** (1937).

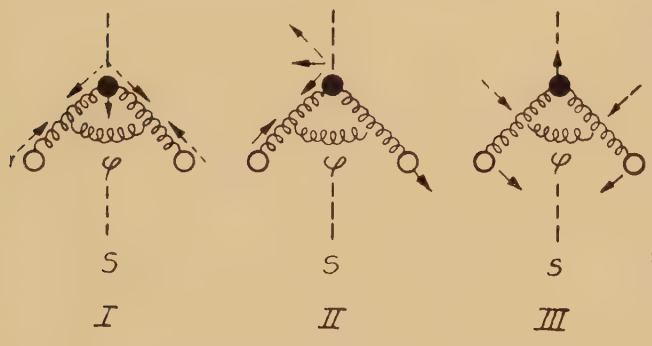
[5]) Das Wesen der Eigenschwingung wird mit Hilfe von Modellen anschaulich gemacht.

[6]) Die Intensität der Ober- und Kombinationstöne reicht meist nicht aus, um zur Beobachtung zu gelangen, so daß im Raman-Effekt praktisch nur Grundschwingungen angeregt werden.

heißt zum Beispiel, daß H_2 eine für ihn charakteristische Reststrahlung veranlaßt, die verschieden ist von einer zum Beispiel für die OH-Gruppe spezifischen, gleichgültig ob primär kurz- oder langwelliges Licht eingestrahlt wurde. Man versteht jetzt, daß die Anregungsenergie zur Oszillation der Atome im Molekül von den zwischen den Atomen wirksamen Bindekräften, den Massen der Atome und ihrer räumlichen Anordnung zueinander abhängen wird. Die Raman-Spektren vermitteln also die Kenntnis der Bindekräfte, der Massen und ihrer räumlichen Anordnung im Molekül.

3. Schwingungsformen.

Nun sind, wie der folgende Film[7]) und Fig. 1 zeigen, in einem zum Beispiel dreiatomigen symmetrischen gewinkelten Molekül wie H_2O drei frequenzverschiedene Kernschwingungen möglich.



Schwingungsmodelle eines 3 atomigen gewinkelten Moleküls

Fig. 1

Wir stellen uns dabei die Binde-Valenz-Kräfte als Federn vor. Da die Form des Moleküls bestimmt ist, müssen wir auch eine Winkelfeder annehmen, die ein Strecken oder Zusammenklappen des Moleküls in der Ruhelage verhindert. Alle Federn lassen elastische Schwingungen um eine Ruhelage zu.

Pressen wir erstens (I) beide Valenzfedern in Richtung der gestrichelten Pfeile, ohne die Winkelfeder zu beanspruchen, so wird das Eckatom sich auf der Resultierenden (ausgezogener Pfeil) bewegen, während die beiden endständigen Atome sich im Gleichtakt dem Eckatom nähern oder von ihm entfernen. Solche, in Richtung der Valenzkräfte erfolgende Schwingungen nennt man Valenzschwingungen[8]) ν (OH). Da eine solche Schwingung [in unserem Beispiel (H_2O)] zur (2-zähligen) Symmetrieachse S symmetrisch erfolgt, bezeichnet man sie als symmetrisch ν_S (OH). Bleibt die Symmetrie des ruhenden Moleküls während des ganzen Schwingungsvorganges erhalten, so spricht man von totalsymmetrischer Schwingung. Sie ergibt eine durch hohe Intensität ausgezeichnete Linie im Spektrum.

Nun kann man zweitens auch die eine Valenzfeder spannen und die andere dehnen (II). Entfernt sich das eine endständige Atom, so nähert sich das andere. Auch hier handelt es sich um eine Valenzschwingung (Beanspruchung der Valenzkräfte), jedoch ist sie zur S-Achse antisymmetrisch ν_{as} (OH).

Die dritte mögliche Frequenz (III) entspricht einem Schwingungsvorgang, der die Valenzfedern unbeansprucht läßt und den Winkel φ zu verändern, die Winkelfeder zu deformieren versucht. Solchen Schwingungen entsprechende Frequenzen nennt man Deformationsfrequenzen $\delta\nu$ (OH), sie weisen niedrigere Werte auf als die Valenzfrequenzen, da die Winkelfedern schwächer sind.

Trifft nun Licht auf ein Molekül, so wird es komplizierte Schwingungen ausführen, die sich unter der Voraussetzung der Gültigkeit des harmonischen Kraftansatzes in einfache Sinusschwingungen, die Normal- (Eigen) Schwingungen zerlegen lassen.

Diese Zerlegung vollführt der Spektrograph, der ähnlich wie ein Resonnanzkasten bei Tönen wirkt. Sind nun verschiedene Normalschwingungen frequenzgleich, so fallen sie zusammen. Je nach der Zahl der zusammenfallenden Frequenzen bezeichnet man sie als 1-, 2-, 3-fach usw. entartet. Entartungen sprechen für hohe Molekülsymmetrie.

Wir sehen also aus der Besprechung der Schwingungsformen, daß eine Primärlinie (abgesehen von zweiatomigen Molekülen) mehrere Raman-Linien im Gefolge haben wird.

4. Polarisierbarkeitstheorie, Auswahlregeln[9]) und allgemeine Regeln.

Placzek[9]) versuchte den Raman-Effekt klassisch zu deuten. Danach erzeugt das in die Substanz eingestrahlte Licht (elektromagnetische

[7]) Der Film wurde mir von Prof. Kohlrausch, Graz, freundlich zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier nochmals meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

[8]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 593 (1930).

[9]) Ausführliche Begründung und Ableitung bei G. Placzek, Z. Physik **90**, 84 (1931); Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. IV (Leipzig 1934); K. W. F. Kohlrausch, Bd. II, S. 25; Eucken-Wolf, Handb. d. chem. Physik, Bd. 9, II, S. 54 (Leipzig 1934); K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **22**, 197 (1934); A. Simon, Angew. Chem. **51**, 783 und 808 (1938).

Schwingung) in den polarisierbaren Molekülen ein Dipolmoment M_i, welches der Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der Polarisierbarkeit α proportional ist.

$$M_i = \alpha \mathfrak{E} = \alpha_0 \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot \sin 2\pi \nu_0 t; \quad (3)$$

$\mathfrak{E}_0$ = maximale, elektrische Feldstärke; ν_0 = Frequenz des einfallenden Lichtes; t = Zeit.

Schwingt das so induzierte Dipolmoment in gleicher Phase mit dem eingestrahlten Licht, so ist die Frequenz des einfallenden und gestreuten Lichts gleich. Es kommt zur Tyndall-Streuung.

Ändert sich α aber während der Lichteinstrahlung, so wird das Mitschwingen des Dipolmoments nicht mehr in gleicher Phase erfolgen und deswegen Streulicht auftreten, dessen Frequenz von der Veränderung von α abhängig ist. Eine Veränderung von α ist aber dann zu erwarten, wenn in einem Molekül die Atomkerne gegeneinander schwingen, das heißt, sich periodisch verlagern. Nimmt man an, daß die Änderung von α eine lineare Funktion der Kernverrückung X ist, so gilt

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 X; \quad [10] \quad (4)$$

α_0 = Polarisierbarkeit in der Ruhelage und α_1 = ihre Ableitung nach dem Kernabstand $\frac{d\alpha}{dX}$.

Setzt man weiterhin voraus, daß die Kernschwingungen harmonisch sind, so gilt für X:

$$X = X_0 \cdot \sin 2\pi \nu_0 t; \quad (5)$$

X_0 = Amplitude.

Für M_i ergibt sich also:

$$M_i = \alpha_0 \mathfrak{E}_0 \sin 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 \cdot \chi_0 \mathfrak{E}_0 [\cos 2\pi (\nu - \nu_0) - \cos 2\pi (\nu + \nu_0) t]. \quad (6)$$

Gleichung (6) zeigt, daß neben der Frequenz des erregenden Lichtes auch die Frequenzen $(\nu + \nu_0)$ und $(\nu - \nu_0)$ (die Raman-Frequenzen) auftreten müssen. Siehe dazu Gleichung (2), die nicht klassisch, sondern aus der Lichtquantentheorie gewonnen wurde.

Man sieht weiterhin ein, daß die Intensität der Raman-Linien von der Größe der Änderung der Polarisierbarkeit mit dem Kernabstand abhängt. Zur Kernabstandsänderung kommt es aber nur bei homöopolarer Bindung mit gemeinsamen Elektronen zwischen mehreren Kernen. Bei Ionenbindung sind die Kerne dagegen nicht gekoppelt und die einfallende Lichtwelle bewegt die Elektronen des Ions und erzeugt ein Dipolmoment, das aber in gleicher Phase wie das Licht schwingen kann, da keine Kernkopplung und somit auch keine Kernschwingung ausgelöst wird, die eine Verstimmung herbeiführen könnte, $\frac{d\alpha}{dX}$ ist für Ionenbindungen $= 0$. Hier kommt es nur zur Tyndall-Streuung. Ionenbindungen sind Raman-inaktiv, das heißt, man kann zwischen hetero- und homöopolarer Bindung unterscheiden.

Nicht näher eingehen will ich darauf, daß man aus dem Polarisationsgrad einer Linie feststellen kann, ob die ihr zugehörige Schwingung symmetrisch, antisymmetrisch oder entartet ist[11]), wodurch sich die Zuordnung weiterhin verfeinern läßt. Auch die Auswahlregeln seien hier nur angedeutet.

Auf Grund von theoretischen Überlegungen über die Polarisierbarkeitsänderungen $\frac{d\alpha}{dX}$ bei Betätigung der einzelnen Schwingungen und über den Zusammenhang der letzteren mit den Symmetrieoperationen der 32 Kristallklassen sind von Placzek[12]) Auswahlregeln abgeleitet worden, die die nach der elementaren Mechanik möglichen Schwingungen durch die jeweilige Symmetrie der Punktgruppen auf die im Raman-Effekt mit verschiedener Frequenz zu erwartenden beschränkt[13]). Ein n-atomiges Molekül hat 3n Freiheitsgrade der Bewegung. Im Raman-Effekt sind 3n—6 zu erwarten, da er nur Kunde von der Kernoszillation gibt. Besitzt nun ein Molekül Symmetrieelemente (Symmetrieebenen, p-zählige Achsen usw.), so vermindert sich die Zahl der Normalschwingungen mit steigender Symmetrie.

Bei den folgenden Betrachtungen werden wir es wiederholt mit schwerpunktbesetzten, tetraedrischen Molekülgruppen (wie SiO_4 beim Glas und Quarz, ClO_4, PO_4 usw.) zu tun haben. Als 5-atomige Moleküle wären $3 \cdot 5 - 6 = 9$ Normalschwingungen zu erwarten. Da diese 5er Punktgruppe aber sehr symmetrisch ist (Tetraeder), das heißt 4 dreizählige Achsen, 6 Symmetrieebenen und ein Symmetriezentrum aufweist, ergeben die Auswahlregeln, daß nur 4 Raman-Linien zu erwarten sind, entsprechend 2 Valenz- und 2 Deformationsschwingungen. Von den Valenzschwingungen ist eine totalsymmetrisch (hohe Intensität), nicht entartet und polarisiert, die zweite dreifach entartet und depolarisiert, während die Deformationsschwingungen beide depolarisiert und zwei- bzw. dreifach entartet sind. Beim Übergang des schwerpunktbesetzten Tetraeders in eine höhensymmetrische Pyramide sind

[10]) Man kann die Reihe hier deshalb nach dem zweiten Glied abbrechen, weil im Raman-Effekt im allgemeinen nur Grundschwingungen angeregt werden.

[11]) A. Simon, Angew. Chem. **51**, 786 (1938).

[12]) G. Placzek, Z. Physik **90**, 84 (1931).

[13]) K.W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Bd. II (Berlin 1938), 16.

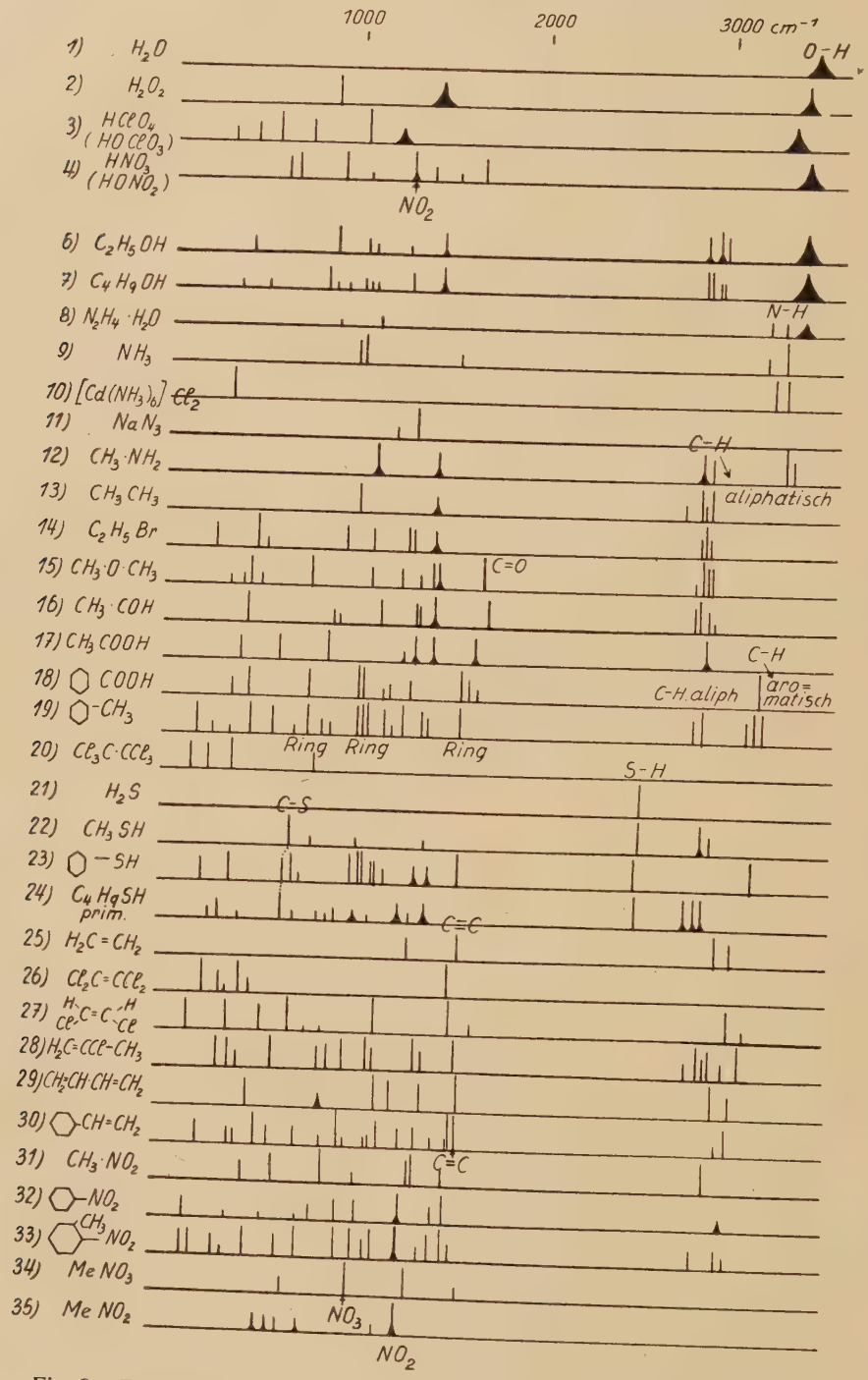


Fig. 2. Zusammenhänge zwischen Frequenzbereichen und Molekülbau.

schon 6 Eigenfrequenzen zu erwarten usw. Anzahl, Intensität und Polarisationsgrad der gefundenen Linien gestatten also den Bau der Moleküle zu erkennen. Es seien noch einige Regeln genannt.

1. Der Effekt ist unabhängig vom Aggregatzustand[14]), wenn dabei keine strukturellen Umwandlungen auftreten.

2. Der Effekt ist unabhängig von der Temperatur[15]).

3. Bestimmten Bindungen gehören auch bestimmte Frequenzbereiche zu.

Wir betrachten dazu Fig. 2.

Enthält eine Verbindung zum Beispiel die OH-Gruppe (Nr. 1—8), so äußert sich das in einer Bande bei $\sim 3500\,cm^{-1}$. Auch die N—H-Bindung (Nr. 8, 9, 10 und 12) hat ihren charakteristischen, spektralen Ort bei 3300 cm^{-1}. Das gleiche gilt für die C—H- (Nr. 6, 7, 12, 13—17, 19 usw.) oder etwa die S—H-Bindung (Nr. 21 bis 24) oder die C—S- (Nr. 22—24) oder die C=C-Doppel-Bindung (Nr. 25—30). Auch die Nitro-Gruppe (Nr. 31—35) ist spektral rasch zu erkennen, sowie die ringförmigen Körper, die sich durch spezifische Ringfrequenzen (Nr. 18 und 19) auszeichnen. Andererseits läßt Spektrum Nr. 11 (NaN_3) erkennen, daß hier keine N—H-Bindung mehr vorhanden ist. Weiterhin sieht man aus Nr. 18 und 19 und 11—17, daß man zwischen der aliphatischen und aromatischen C—H-Bindung unterscheiden kann. Aus den Spektren Nr. 12 und 13 etwa im Vergleich mit Nr. 22 ersieht man zum Beispiel, daß die Frequenzen des CH_3-Restes vom übrigen Molekülrest weitgehend unabhängig sind, sie liegen praktisch überall am selben spektralen Ort. Dasselbe gilt für die NH_2-Gruppe Nr. 12 im Vergleich zu Nr. 8. Die beiden Gruppen CH_3 und NH_2 beeinflussen sich auch gegenseitig nur wenig. Solche Schwingungsformen von Molekülgruppen wie etwa CH_3, die durch die Schwingungen des Molekülrestes, wie etwa NH_2, weitgehend unbeeinflußt bleiben, nennt man „innere Gruppenschwingungen". Die beiden hier als Beispiel gewählten Molekülreste CH_3

100proz. Salpetersäure
Methylester der Salpetersäure
verdünnte Salpetersäure

und NH_2 schwingen so gegeneinander, als ob sie Gruppen einheitlicher Massen (12 + 3 = 15) und (14 + 2 = 16) wären, und ihre Schwingungsform heißt „äußere Schwingung".

Jedoch sind Substitutionen an zum Beispiel C- oder N-Atomen im allgemeinen nur dann ohne Einfluß, wenn Wasserstoff an den inneren Schwingungen beteiligt ist. Sonst werden Substitutionen und Verknüpfungen registriert. Die Tabelle I soll das nähere beleuchten[16]).

Tabelle I. CO-Frequenz in Säureestern.

Ester	Formel	Frequenz in cm^{-1}
1. Ameisensäure . . .	$H \cdot CO \cdot OR$	1718
2. Chlorameisensäure .	$Cl \cdot CO \cdot OR$	1773
3. Essigsäure	$H_3C \cdot CO \cdot OR$	1738
4. Monochloressigsäure	$ClH_2C \cdot CO \cdot OR$	1744
5. Dichloressigsäure .	$Cl_2HC \cdot CO \cdot OR$	1751
6. Trichloressigsäure .	$Cl_3C \cdot CO \cdot OR$	1765

Wie man aus dieser Tabelle I sieht, macht sich eine Substitution von H durch Cl am CO-Kohlenstoff in einer starken C—O-Frequenzerhöhung bemerkbar (1718 auf 1773). Man kann weiter ablesen, daß eine Substitution an dem der CO-Gruppe benachbarten C-Atom (Essigsäure-Monochloressigsäure usw.) sich erheblich weniger auswirkt. Man wird also in solchen Fällen, wie bei Hochpolymeren, wenn neben einer hauptvalenzmäßigen, kettenartigen Verknüpfung noch micellare Verknüpfungen auftreten, diese an veränderten Frequenzen der beteiligten Bindungen erkennen müssen.

5. Anwendung des Raman-Effekts auf Konstitutionsprobleme.

a) Einfache Moleküle.

Für die Anwendung wähle ich zuerst Beispiele, die in meinem Institut bearbeitet wurden.

Die Frage, ob die wasserfreien Sauerstoffsäuren in der Aci- oder Pseudo-Form vorliegen, ist mit Hilfe des Raman-Effekts weitgehend zu klären. Hier folgen zuerst die Formeln für die Aci- und Pseudoform der Salpetersäure:

$HO \cdot NO_2$ Pseudo- oder
$H_3CO \cdot NO_2$ Ester- } Form.
$H[NO_3]$ Aci-

Wie Fig. 3 ausweist, zeigt die wasserfreie Salpetersäure[17]) die Linien der NO_2-Gruppe und der

[14]) Diese Regel gilt nur in grober Näherung. Siehe zum Beispiel K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt I (Berlin 1931), 126ff.; II (Berlin 1938), 120. Bei Dipolsubstanzen (siehe Tabelle IV. S. 14) ist eine Abhängigkeit vorhanden.

[15]) K. W. F. Kohlrausch, Bd. I (Berlin 1931), 131; Bd. II (Berlin 1938), 80 und 109, dort werden die Einschränkungen dieser Regel wie der Einfluß von Assoziation, Aufhebung von freier Drehbarkeit usw. von der Temperatur behandelt.

[16]) Diese Tabelle ist Arbeiten von K. W. F. Kohlrausch entnommen, Bd. I (Berlin 1931), 157ff.

[17]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **19**, 690 (1931); K. W. F. Kohlrausch, Bd. I, S. 248, 376; Bd. II, S. 199; Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 267 (1930); A. Simon und H. Höppner, Kolloid-Z. **85**, 8 (1938); Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 3. Erg.-Band, Teil 2 (Berlin 1935), 938.

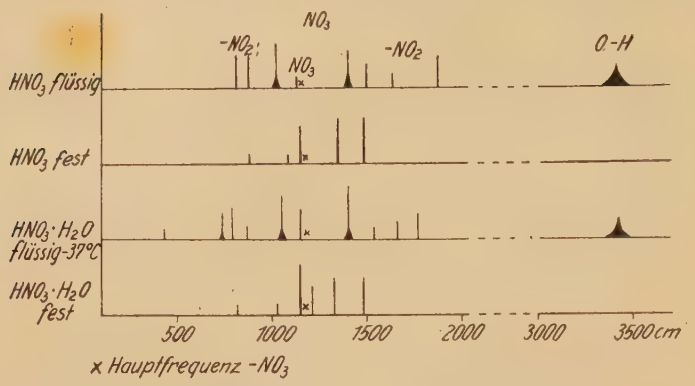


Fig. 3. Raman-Spektren von HNO_3 und $HNO_3 \cdot H_2O$ flüssig und fest.

OH-Gruppe (vgl. Fig. 2 Nr. 31—33). Da die OH-Bande im Spektrum auftritt, kann der Wasserstoff nicht ionogen gebunden sein. Mit dem Verdünnen verschwinden die NO_2-Linien und machen den aus den Nitraten bekannten Platz. Die konz. HNO_3 liegt also in der Pseudo-, die verdünnte in der Aci-Form vor. Nun war von der Salpetersäure ein Monohydrat[18]) seit langem bekannt, das teilweise als Orthosalpetersäure aufgefaßt wurde[19]). Das NO_4'-Ion würde sehr wahrscheinlich tetraedrische Struktur in Analogie zum PO_4' aufweisen. Nun sind aber die Spektren von wasserfreier Salpetersäure und $HNO_3 \cdot H_2O$ so ähnlich, daß man es als Hydrat und nicht als Orthosäure auffassen muß. Hier deckt zugleich der Vorteil, den Raman-Effekt in allen Aggregatzuständen anwenden zu können, eine Strukturumwandlung beim Übergang flüssig—fest auf. Wie Fig. 3 erkennen läßt, verschwinden im festen Zustand die NO_2-Linien, an deren Stelle die der NO_3-Gruppe treten. Im festen Zustande liegen wasserfreie HNO_3 und ihr Monohydrat in Aci-Form vor.

Die nächste Fig. 4 zeigt die Verhältnisse bei der Perchlorsäure[20]). Das Auftreten der OH-Bande weist homöopolar gebundenen Wasserstoff aus. Wasserfreie Perchlorsäure hat Pseudoform. Die Linienzahl 6 (siehe die Erörterungen S. 171/173) spricht für ein Molekül $HO \cdot ClO_3$ der geometrischen Form einer höhensymmetrischen Pyramide mit dem Chloratom im Schwerpunkt und der OH-Gruppe als Scheitel, wobei der Wasserstoff in Verlängerung der Cl—O-Achse (nicht gewinkelt) sitzt. Zugleich zeigt Fig. 4 die Umlagerung

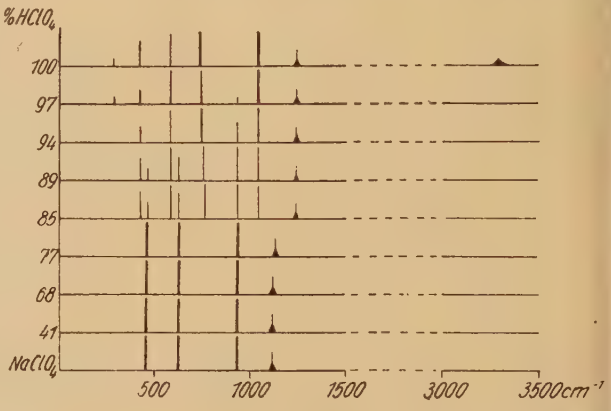


Fig. 4. Die Raman-Spektren von $HClO_4$ verschiedener Stärke.

der Pseudo- in die Aciform mit der Verdünnung. Von 97- bis 85proz. Säure liegen Pseudo- und Aci-Form nebeneinander vor. Von den von Hantzsch[21]) diskutierten Azidiumsalzen läßt das Spektrum nichts erkennen[22]).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Phosphorsäuren[23]). Hier fehlt bei der wasserfreien Säure, wie Fig. 5 ausweist, die OH-Bande. Es kommen statt 9 die für tetraedrische Struktur sprechenden 4 Linien zur Beobachtung, von denen eine, wie für die tetraedrische Aci-Form zu

[18]) S. U. Pickering, J. chem. Soc. London **63**, 436 (1893); Chem. News **66**, 279 (1893); F. W. Küster und R. Kremann, Z. anorg. allg. Chem. **41**, 1 (1904).

[19]) H. Erdmann, Z. anorg. allg. Chem. **32**, 431 (1902); Lehrbuch d. anorgan. Chem., 5. Aufl. (Braunschweig 1910), 186; E. Zintl und W. Haucke, Z. physik. Chem. Abt. A **174**, 312 (1935); E. Zintl, W. Morawitz und G. Woltersdorf, Naturwiss. **23**, 197 (1935); Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372 (1938); W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. III, N. F. **1**, 95 (1935); Die weitere Literatur siehe bei A. Simon, Kolloid-Z. **85**, 8 (1938).

[20]) A. Simon, H. Reuther und O. Kratzsch, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 329 (1938); A. Simon und H. Reuther, Naturwiss. **25**, 477 (1932); A. Simon, Angew. Chem. **51**, 792 (1938); R. Fonteyne, Chem. Zbl. **1937** I, 4905; Nature **138**, 886 (1936); Z. Ollano, Ciment **9**, 51 (1932); Z. Physik **77**, 818 (1932); weitere Literatur bei A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 329 (1938).

[21]) A. Hantzsch und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 941 (1925); **60**, 1933 (1927); **61**, 1328 (1928); Z. Elektrochem. **31**, 167 (1925); **30**, 397 (1924); Z. anorg. allg. Chem. **205**, 163 (1932); **204**, 193 (1932); Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 161 (1930); **134**, 413 (1928); Z. Elektrochem. **29**, 221 (1923); F. Hein, Z. Elektrochem. **42**, 1 (1936).

[22]) Nähere Diskussion hierüber bei A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 329 (1938).

[23]) A. Simon, Angew. Chem. **49**, 320 (1936); A. Simon und F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **230**. 289 (1937); A. Simon und G. Schulze, Z. anorg, allg. Chem. **242**, 313 (1939); Naturwiss. **25**, 669 (1937).

erwarten, besonders intensiv ist (totalsymmetrisch). Weiterhin ändern sich die Spektren beim Verdünnen nicht und erweisen sich als denen der Alkalisalze sehr ähnlich. Da sowohl der der Pseudosäure entsprechende Methylester, wie auch das $POCl_3$, das einer Pseudosäure $PO \cdot (OH)_3$ entspricht, in der drei OH-Gruppen durch drei Cl ersetzt sind, viele Linien aufweisen, muß man die H_3PO_4 auch wasserfrei als Aci-Säure ansprechen. Die näheren Untersuchungen auch der D_3PO_4 usw. sprechen hier für eine Wasserstoffbindung. Interessant ist am Spektrum der H_3PO_3 und der H_3PO_2, daß sie direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoff enthalten, also zwei- bzw. einbasisch sind (Fig. 5).

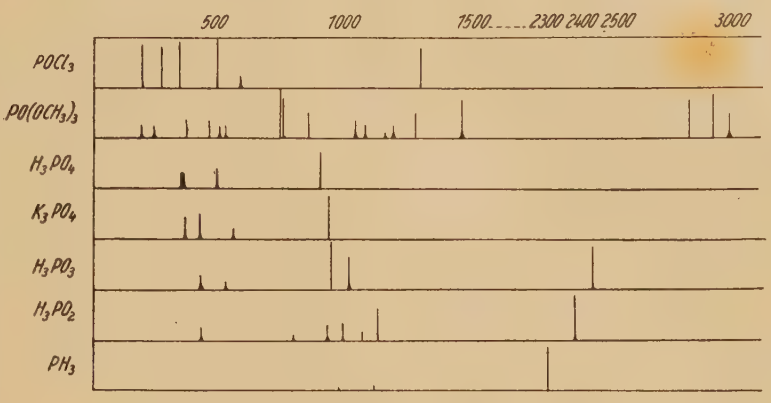


Fig. 5. Raman-Spektren der Phosphorsäuren usw.

Die nächste Tabelle II zeigt weiterhin, daß man nach einer einfachen Beziehung von Eucken[24]) aus dem Raman-Spektrum

$$\frac{\nu_x}{\nu} = \sqrt{\frac{D_x \cdot \mu}{D \cdot \mu_x}}$$

die Dissoziationsenergien gewisser Bindungen grob berechnen kann, wenn die Dissoziationsenergie einer homologen Bindung bekannt ist. Kennt man, wie im vorliegenden Fall, die Frequenz ν_x von P—O und die Frequenz ν von As—O und ist weiterhin die Dissoziationsenergie von As—O bekannt, so kann man D_x von P—O berechnen. μ bedeutet in der obigen Formel die reduzierten Massen.

Tabelle II. Bindungsenergien P—O, As—O, As—S und Sb—S.

Bindung	D in Kalorien spektroskopisch	thermodynamisch
P—O	138 (142*)	
As—O	110	112
As—S	25	
Sb—S	22,5	

*) K. Rumpf, Z. physik. Chem. Abt. B **38**, 469 (1938), findet aus Luminiszenzspektren 142 Kalorien.

Beim Hydroperoxyd[25]) sei kurz die verschiedene Fragestellung, die der Effekt zu beantworten vermag, diskutiert.

[24]) A. Eucken, Liebigs Ann. **440**, 111 (1924).
[25]) A. Simon, Angew. Chem. **51**, 792 (1938); A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935).

Nach Geib und Harteck[26]) wird für tiefe Temperaturen für HO · OH eine zweite Form mit doppelt gebundenem Sauerstoff $H_2O = O$ diskutiert. Das folgende Spektrum Fig. 6 zeigt außer der OH-Bande als stärkste Linie die einer einfachen O—O-Bindung zuzuordnende bei 877 cm^{-1}, während die O=O-Doppelbindung eine solche bei $\sim$ 1500 cm^{-1} erwarten läßt. Bis zu $\sim$ 50proz. H_2O_2 besteht das Spektrum nur aus

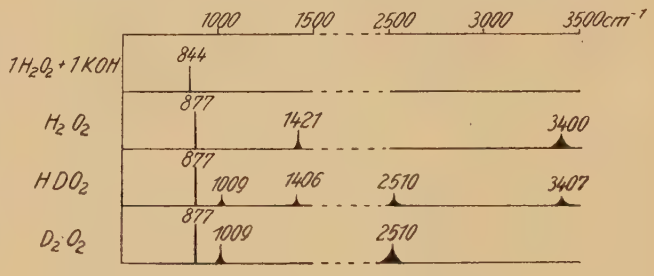
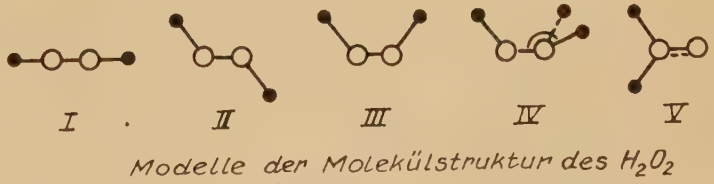


Fig. 6. Raman-Spektren von H_2O_2 usw.

diesen beiden Linien und weist deshalb nur die Form HO · OH aus, während bei höherer Konzentration noch eine Bande bei 1420 cm^{-1} erkennbar wird. Diese konnte sowohl einer O=O-Doppelbindung, wie auch einer Deformationsschwingung der H-Atome unter Verbiegung des Sauerstoffvalenzwinkels Θ (Fig. 7) zugehören. Als De-



Modelle der Molekülstruktur des H_2O_2

Fig. 7

[26]) K. H. Geib und P. Harteck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1551 (1932).

formationsschwingung müßte sie beim Übergang von H_2O_2 zu D_2O_2 ihre Frequenz infolge Erhöhung der Masse H auf das Doppelte mit $\sqrt{2}$ erniedrigen[27]). Das ist nach Ausweis des Spektrums der Fall, das heißt, die Linie 1420 cm^{-1} ist der Deformationsschwingung und nicht der Gruppenschwingung O=O zuzuordnen. Die Molekülform $H_2O = O$ läßt sich also für Zimmertemperatur ausschließen.

Auch für die in alkalischer Lösung bekannte erhöhte Zersetzlichkeit des Hydroperoxyds gibt der Raman-Effekt eine Erklärung. Wie man aus Fig. 6, Spektrum 1 ersieht, wird die der O—O-Bindung zuzuordnende Linie von 877 cm^{-1} in alkalischer Lösung auf 844 cm^{-1} erniedrigt. Wir konnten zeigen[28]), daß es das HO_2-Ion ist, dem dieses Spektrum zukommt. Auf Grund von Modellrechnungen stellten wir fest, daß beim Übergang H_2O_2 zu HO_2' eine Frequenzerhöhung für die Linie 877 cm^{-1} zu erwarten ist. Die gefundene Frequenzerniedrigung ist also auf eine Lockerung der O—O-Bindung zurückzuführen. Wir berechneten, daß die von der O—O-Bindung aufgenommene Schwingungsenergie in alkalischer Lösung $\sim$ 110 cal kleiner ist als in saurer Lösung, und die Dissoziationsarbeit von $\sim$ 56 kcal[29]) des neutralen Hydroperoxyds in alkalischer Lösung um 4 kcal auf 52 kcal vermindert, wodurch die erhöhte Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung verständlich wird[30]).

Schließlich sei beim Hydroperoxyd noch kurz auf seine Struktur eingegangen[30a]). Fig. 7 zeigt die wahrscheinlichsten Molekülstrukturen, die alle eben sind. Gestreckte (I) und Sesselform (II) fallen von vornherein wegen des Dipolmoments 0 aus, weil beim H_2O_2 $2{,}13 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. gefunden wurden[31]). Für die Wannenform (III) berechnet sich das Dipolmoment zu $2{,}47 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. Nach Rechnungen von Penney und Sutherland[32]) würde ein Modell (IV) mit senkrecht aufeinanderstehenden OH-Gruppen dem gefundenen Dipolmoment entsprechen. Wie Theilacker[33]) zeigte, ergibt sich dieses Moment aber auch für die Wannenformen (III), wenn man in Analogie zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen[34]) freie Drehbarkeit um die O—O-Achse annimmt. Mittels des Raman-Effektes ist hier eine Entscheidung zu treffen. Es sei vorausgestellt, daß die von Linton und Maass diskutierte Form (V Fig. 7) schon durch die vorstehende Diskussion wegen Fehlens der O=O-Doppelbindung ausscheidet. Nun sind auf Grund der Auswahlregeln sowohl für Form III wie IV 6 Raman-Linien zu erwarten von denen eine, die Drillschwingung, um die O—O-Achse wegen geringer Frequenzhöhe in der Überstrahlung der Primärlinie verlorengehen dürfte, so daß 5 Linien bleiben. Auf Grund von Modellrechnungen[35]), deren Ergebnis in der folgenden Tabelle III zusammengestellt sind,

Tabelle III. Frequenzen der mechanischen Modelle in cm^{-1}.

Modell	1	2	3	4	5
III	3402	3400	1554	1431	832
IV	**3400**	**3399**	**1574**	**1559**	**846**
I	3406	3399	1991	1482	849
II	3398	3395	1580	1471	829

ergibt sich, daß die beiden höchsten Frequenzen bei allen Modellen zusammenfallen, nur bei Modell IV zusätzlich auch ν_3 und ν_4. Diese Form allein fordert also in Übereinstimmung mit dem Experiment 3 Frequenzen, die übrigen 4[36]). Damit ist die Struktur Modell IV weitgehend

---

[27]) $\nu_1 = c \cdot \sqrt{\frac{f}{m_1}}$; $\nu_2 = c\sqrt{\frac{f}{m_2}}$; $\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{c\sqrt{\frac{f}{m_1}}}{c\sqrt{\frac{f}{m_2}}}$;

da sich die Federkonstante f beim Übergang von H nach D nicht ändert, ist

$\nu_1 = \nu_2 \cdot \sqrt{2}$ hier $= 1009 \cdot \sqrt{2} = 1421$.

[28]) M. Marchand, Diplomarbeit (Dresden 1941).

[29]) A. J. Allmand und D. W. Style, J. chem. Soc. London **1930**, 622.

[30]) Nähere Versuche zeigten hier, daß das HO_2' von Schwermetallionen, die H_2O_2 nicht katalytisch zersetzen, auf Grund von Tunneleffekten radikalbildend angegriffen wird und Kettenreaktionen verlaufen. A. Simon und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **230** 129, 148, 160 (1937); **231**, 217 (1937).

[30a]) F. Fehér, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **72**, 1778 und 1789 (1939).

[31]) E. P. Linton und O. Maass, Canadian J. Res. **7**, 81 (1932) über Chem. Zbl. **1932** II, 2600; W. G. Penney und G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **30**, 898 (1934); J. chem. Physics **2**, 492 (1934).

[32]) W. G. Penney und G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **30**, 898 (1934); J. chem. Physics **2**, 492 (1934).

[33]) R. Theilacker, Z. physik. Chem. Abt. B **20**, 142 (1933).

[34]) K. Freudenberg, Sterochemie (Leipzig und Wien 1932), 268ff.

[35]) A. Simon, Angew. Chem. **51**, 794 (1938), dort auch die nähere Literatur.

[36]) Für das Modell mit senkrecht aufeinanderstehenden OH-Gruppen wird die gewöhnlich bei gleichen Bindungen vorhandene Resonnanzstörung aufgehoben. Siehe dazu Näheres bei R. Mecke, Z. Physik **99**, 217 (1936); **104**, 291 (1937); Z. physik. Chem. Abt. B **16**, 409, 421 (1932); **17**, 1 (1933); K. W. F. Kohlrausch, Bd. II (Berlin 1938), 62ff.

sichergestellt[37]) und die freie Drehbarkeit negativ beantwortet. Beim H_2O_2 gab uns der Raman-Effekt also Auskunft über

1. die Art der Bindung (O—O),
2. die geometrische Struktur (Modell IV),
3. die Bindefestigkeit (alkalisch-sauer),
4. die freie Drehbarkeit.

b) Der Einfluß zwischenmolekularer Kräfte.

Betrachtet man die Aufnahmen von 100proz. H_2O_2 und von Wasser, so stellt man sofort fest, daß die OH-Bande bei 3500 cm^{-1} im Hydroperoxyd wesentlich schmaler und schärfer ist als im H_2O und bei einer Breite von 350 cm^{-1} nur ein ziemlich symmetrisches Schwärzungsmaximum besitzt[38]). Bei Verdünnung mit Wasser tritt eine Verbreiterung ein. So erstreckt sich die Bande bei 30proz. Hydroperoxyd schon über ein Gebiet von 690 cm^{-1}. Schon von 50 Proz. H_2O_2 an spaltet sie deutlich auf, und man beobachtet 2 Maxima bei $\sim$3430 cm^{-1} und 3130 cm^{-1}. Die Bandengrenze rückt gegen das langwelligere Gebiet vor (Bandengrenze bei 99,5proz. H_2O_2 3410 cm^{-1} und bei 3proz H_2O_2 3630 cm^{-1}). Außerdem beobachtet man das Auftreten mehrerer schwacher Banden (Assoziation). Hieraus kann man rein qualitativ schließen, daß Wasser stärker assoziiert ist, als Hydroperoxyd. Da das Problem der Assoziation den Kolloidchemiker mehr berührt, will ich darauf mit einigen Worten noch eingehen. Das Anziehungspotential zwischen zwei hauptvalenzmäßig abgesättigten Molekülen, zum Beispiel H_2O — — — H_2O läßt sich allgemein als Summe aus drei Potentialfunktionen darstellen:

$$U = U_R + U_{In} + U_{Dip}.$$

Dementsprechend unterscheidet man die zwischenmolekularen Kräfte[39]) gewöhnlich nach drei Arten:

1. Richteffekt[40]) (Orientierungseffekt) U_R. Hierbei orientieren sich die starrgedachten Dipolmoleküle als Ganzes. Steigende Temperatur hebt diese Orientierung auf.

2. Der Induktionseffekt[41]). U_{In} beruht darauf, daß die nach (1) orientierenden Di- oder Multipol-Moleküle ihre Elektronenhüllen gegenseitig deformieren, also nicht mehr starr gedacht werden. Dadurch entstehen Induktionsmomente ($U_{In} = \alpha E^2$), welche von der Temperatur weitgehend unabhängig sind.

3. Der Dispersionseffekt[42]) beruht auf Störungen der inneren Elektronenbewegung in den Atomen und Molekülen und ist sowohl vom Moment als auch von der Temperatur weitgehend unabhängig.

Bei der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des reinen Wassers spielt der Orientierungseffekt eine überwiegende Rolle[43]). Das gilt allerdings nicht allgemein, sondern überwiegend nur für Dipolsubstanzen, während bei nicht polaren Assoziationen die kurzen periodischen Störungen (Dispersionseffekte) der schnellen, inneren Elektronen überwiegen. Der Raman-Effekt indiziert solche zwischenmolekularen Kräfte[44]), und auch hier ist man über die qualitativen Ansätze hinaus.

Im gasförmigen Zustand werden im allgemeinen die monomeren und im flüssigen und festen Zustande die assoziierten Moleküle überwiegen. Die folgende Tabelle IV zeigt die mit fortschreitender Assoziation beobachteten Frequenzänderungen[45]).

Tabelle IV. Frequenzänderung beim Übergang gasförmig(g)—flüssig(fl)—fest(fe).

Substanz	(g)	(fl)	(fe)
O:C:O	1285,1 (10) 1387,7 (15)	1285,5 (5) 1387,5 (15)	1285 (5)*) 1388 (15)
S:C:S	— 655 (st) 796 (s)	— 655,5 (st) 796,3 (m)	70 (s.st) 653 (st) ?
H⟍S H⟋	2615 (st) — —	2758 (st) — —	2523 (st) 2547} (m) 2548}
HCl	2886	2800	2784
HBr	2558	2487	2480
HJ	2233	2165	2159
$HgCl_2$	355	314	313
$HgBr_2$	220	195	188
H_2O		3440	3156

*) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die relativen Intensitäten; s = schwach; m = mittel; st = stark; s. st = sehr stark.

[37]) J. T. Randall, Proc. Roy. Soc. London **159**, 83 (1937) hat ebenfalls auf dem Wege der Debye-Analyse an Flüssigkeiten die Form 4 bestätigt.

[38]) A. Simon, Angew. Chem. **51**, 794, 795 (1938); A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **41**, 292 (1935).

[39]) G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).

[40]) W. H. Keesom, Physik. Z. **22**, 129, 643 (1921); **23**, 225 (1922).

[41]) P. Debye, Physik. Z. **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921); H. Falkenhagen, Physik. Z. **23**, 87 (1922).

[42]) F. London, Z. Physik **60**, 520 (1930); **63**, 245 (1930); Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 22 (1930); I. G. Slater und J. G. Kirkwood, Physic. Rev. **31**, 682 (1931).

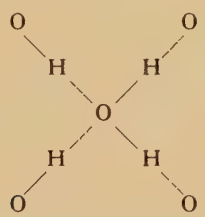
[43]) W. Buchheim, Physik. Z. **36**, 694 (1935); R. Mecke und O. Vierling, Z. Physik **96**, 550 (1935).

[44]) Näheres hierüber siehe bei A. Simon, Angew. Chem. **51**, 810 (1938).

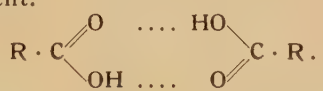
[45]) Diese Tabelle ist K. W. F. Kohlrausch, Bd. II (Berlin 1938), 119, entnommen.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, treten bei dipolfreien Substanzen kaum Änderungen auf, während sie bei Dipolstoffen stark registriert werden. Verständlicherweise ist die Frequenzänderung beim Übergang gasförmig—flüssig größer als beim Übergang flüssig—fest.

Die quantitative Auswertung[46]) der Spektren führt beim Wasser zu dem Ergebnis, daß es zwischen 90 und 25° überwiegend trimer neben dimer vorliegt. Bei höherer Temperatur und bei Elektrolytzusatz ist das Gleichgewicht zu kleineren Assoziationen, und bei tieferer Temperatur (vor allen Dingen fest) liegen neben 2- und 3-fach koordinierten Formen überwiegend 4-fach koordinierte vor. Damit stimmen die Röntgen-Ergebnisse von Bernal und Fowler[47]) überein, die für Wasser knapp unterhalb des Schmelzpunktes tetraedrische Koordination feststellen, bei denen sich die Moleküle zu tridymitähnlich geordneten Schwärmen zusammenlagern, während für Eis eine dem Tridymit ähnliche Struktur wahrscheinlich gemacht ist. Man nimmt beim Wasser eine Kopplung durch H-Brücken an, wie sie die nächste Formel zeigt.



Ähnliches nimmt man auch für die Kopplung von Karboxylgruppen an, wie die nächste Formel veranschaulicht.



Der Raman-Effekt registriert das durch eine abnorm niedrige CO-Frequenz (um 1660 cm^{-1}) gegenüber $\sim$ 1700 cm^{-1} in Lösungen. Die Beispiele lassen sich vermehren, so für die Hydroxo- oder Amino-Gruppe usw. Die vorstehenden Ausführungen sollten in erster Linie zeigen, daß die Aussicht besteht, bei Hochpolymeren haupt- und nebenvalenzmäßige Verknüpfungen ramanspektroskopisch zu erkennen. Andererseits eröffnen sie aber auch die Aussicht, in günstig gelagerten Fällen über Wasserbindung und Verknüpfung in Hydrogelen Auskunft zu vermitteln.

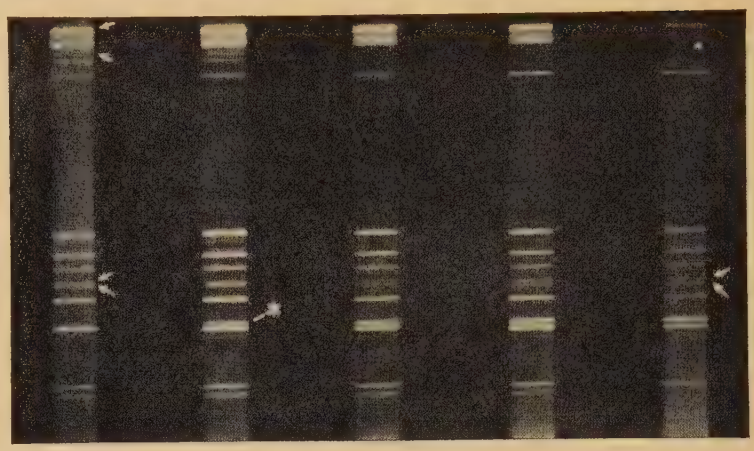


Fig. 8. Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf das Raman-Spektrum von Dioxan und H_2O_2.

Wenn bisher nur von zwischenmolekularen Kräften gleichartiger Moleküle die Rede war, so zeigt zum Beispiel die Untersuchung des dipolfreien Universallösungsmittels Dioxan[48]), daß es mit Wasser, Hydroperoxyd und anderen Dipolsubstanzen durch zwischenmolekulare Kräfte verknüpft wird. Aus Fig. 8 erkennt man die Registrierung dieser Wechselwirkung im Raman-Spektrum. Man sieht, wie mit wachsendem Hydroperoxydzusatz eine Aufspaltung von Linien an zwei Stellen auftritt. Die eine ist den C—H-, die andere, allerdings nicht gesichert, den CO-Frequenzen zuzuordnen. Das erste Spektrum ist das des reinen Dioxans, dem in Nr. 2, 3, 4 und 5 10 bzw. 20, 30, 40 Proz. wasserfreies Hydroperoxyd zugesetzt wurden. Wie die Tabelle V ausweist, ist die Größe des Dipols des jeweils dem Dioxan zugesetzten Stoffes nicht maßgeblich für diese Wechselwirkung, denn Azetonitril mit einem Moment von $3{,}4 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. zeigte eine minimale Einwirkung gegenüber H_2O und H_2O_2 mit Momenten um 2. Wir konnten zeigen, daß Lage und Ort des Dipols maßgeblich sind. Wahrscheinlich wirken H_2O_2 und H_2O so stark, weil der ähnliche Valenzwinkel des Sauerstoffs bei diesen Stoffen und dem Dioxan die CO-Gruppe

[46]) K. W. F. Kohlrausch, Bd. II (Berlin 1938), 120; P. C. Cross, I. B. Burnham und Ph. A. Leighton, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1134 (1937).

[47]) J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 (1933); Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 (1933).

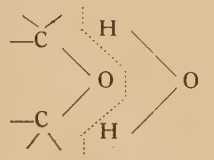
[48]) A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **42**, 688 (1936).

Tabelle V*). Veränderung der Raman-Frequenzen des Dioxans durch gelöste Stoffe.

Raman-Frequenzen des reinen Dioxans in cm^{-1}	Substanz	H_2O	H_2O_2	CCl_4	CH_3CN	NH_2CH_3	HCN	NH_3	HCl	PCl_3	$AsCl_3$
	Dipolmoment $\cdot 10^{-18}$ e. st. E.	1,84	2,1	0	3,4	1,23	2,8	1,46	1,04	1,1	2,1
		Differenzen in cm^{-1}									
433		+11	+11	—	+1	+2	+5	−3	—	−3	−8
484		−2	—	—	+1	+2	+4	−1	+1	+4	—
833		−5	−8	+4	+1	−1	+3	+1	+7	—	+2
853		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1012		−2	−2	+2	+2	—	−2	−2	−2	−1	−2
1108		**−12**	**−19**	—	−1	−1	+7	−2	+8	—	+5
1126		+4	+2	+2	+1	+2	+1	−2	−2	−1	−1
1213		+5	+4	+3	+3	−2	+5	−2	−4	−1	−3
1300		+6	+8	+5	—	−1	+6	−1	−1	−1	−3
1440		+2	+3	−5	+4	—	+5	−1	−1	+1	+2
1458		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2666		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2720		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2853		+12	+20	−2	+3	−6	+6	+5	−4	−4	+6
2890		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2968		+12	+23	−6	+6	−5	+5	−8	−4	−7	+6

*) Diese Tabelle ist der Arbeit A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **42**, 688 (1936), entnommen.

des Dioxans gut zu umhüllen vermag, wie die folgende Formel ausdrücken soll.



Untersuchungen am Thioxan und Dithian[49]) mit flüssigem Schwefelwasserstoff bestätigen diese Auffassung.

c) Glas und Hochpolymere.

Wenn hier die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und Dioxan sich auf das einzelne Dioxanmolekül beschränkt und nicht zur Verknüpfung von mehreren Dioxanmolekeln führt, so sind doch auch Fälle bekannt, wo es durch Dipole zur Schwarm-, Mizell- und Kettenbildung kommt[50]). Häufig sind es aber auch Hauptvalenzen, die zur zwei- oder dreidimensionalen Verkettung derselben Molekülarten führen und Makromoleküle entstehen lassen. Wir wollen hierfür Untersuchungen von Signer und Weiler[51]) an Kieselsäuremethylestern, Quarz und Glas heranziehen. Wie Fig. 9 ausweist, zeigt der monomere Ester außer den Linien der CH_3-Gruppe (1458, 2848 und 2950 cm^{-1}) im wesentlichen 4 Frequenzen, die (als „innere Gruppenschwingungen") einer tetraedrischen SiO_4-Gruppe zugeordnet werden können. Ist diese Zuordnung richtig, dann muß nach dem auf S. 171/173 Auseinandergesetzten von diesen 4 Frequenzen eine polarisiert und durch hohe Intensität ausgezeichnet sein, entsprechend der totalsymmetrischen Schwingung der 4 O-Atome in Richtung der SiO-Valenzen gegen das (in Ruhe befindliche) Si-Atom. Wie man aus Fig. 9 ersieht, ist die scharfe Linie 642 cm^{-1} die intensivste des ganzen Spektrums, und sie erweist sich als nahezu völlig polarisiert, während die anderen 3 depolarisiert sind, wie für die drei entarteten Schwingungen eines Tetraeders zu erwarten ist. Diese selben Frequenzen finden sich (außer den ebenfalls unverändert vorhandenen CH_3-Frequenzen) auch in den polymeren Estern, obgleich, wie die folgende Formulierung zeigt, nur die endständigen Glieder noch „isolierte" SiO_4-Gruppen aufweisen.

[49]) R. Meier, Diplomarbeit (Dresden 1937).
[50]) W. West und P. Arthur, J. chem. Physics **5**, 10 (1937); H. Gerding und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **35**, 60, 193, 216 (1937); siehe die weitere Literatur bei A. Simon, Angew. Chem. **51**, 812 (1938).
[51]) R. Signer und J. Weiler, Helv. chim. Acta **16**, 115 (1933); J. Weiler, Helv. phys. Acta **5**, 3021 (1932); Z. Physik **80**, 617 (1933).

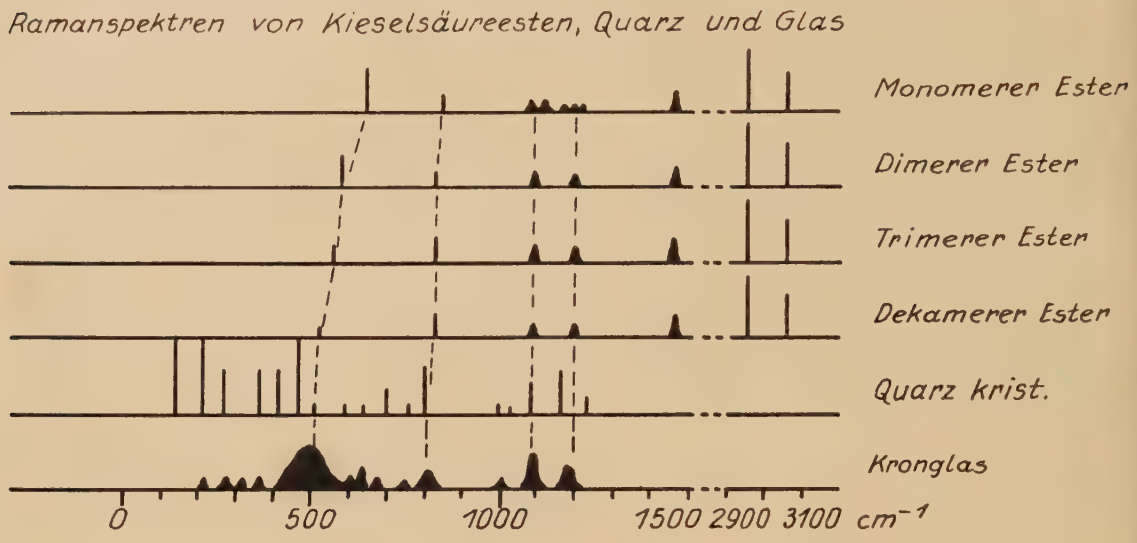
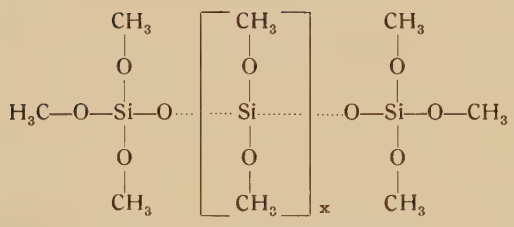


Fig. 9

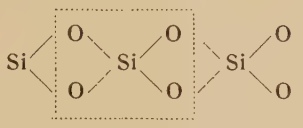


In diesen höheren Estern bleiben also die SiO_4-Tetraeder als Schwingungsgruppen erhalten, das heißt, daß beim Übergang monomer-polymer die meisten SiO_4-Gruppen über gemeinsame O-Atome hauptvalenzmäßig verknüpft werden.

Dieser Schluß wird gefestigt durch die Tatsache, daß 2 Frequenzen, hauptsächlich die der totalsymmetrischen Schwingung entsprechende, einen Gang nach niederen Werten in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad aufweisen. „Innere Gruppenschwingungen" erweisen sich sonst (siehe Fig. 2 und das dort Gesagte) als auffallend konstant, wie hier auch die inneren Schwingungen der CH_3-Gruppe bestätigen, deren Frequenzen im monomeren wie in den polymeren Estern gleich sind. Für die SiO_4-Gruppe ist an und für sich das gleiche zu erwarten. Nun sehen wir aber, daß nur beim monomeren Ester die SiO_4-Gruppe „isoliert" vorhanden ist. Bei den Polymeren sind die SiO_4-Baugruppen mit steigendem Polymerisationsgrad wachsend gestört, da hier ein Teil der O-Atome stets mehreren SiO_4-Tetraedern gemeinsam ist. Bei der totalsymmetrischen — und nur bei dieser Schwingung — dringen also die O-Atome tief in benachbarte SiO_4-Tetraeder ein, mit denen sie ein O-Atom gemeinsam haben, und deshalb muß nur für diese Frequenz ein starker Gang der Frequenzhöhen gefordert werden. Das gleiche gilt für den Rückgang der Intensität der dieser Schwingung entsprechenden Linie. Wir haben Seite 171 abgeleitet, daß die Intensität einer Linie von der Polarisierbarkeitsänderung während der Schwingung (hier der O-Atome gegen das Si) abhängt. Während für die „isolierte" SiO_4-Gruppe im monomeren Ester die große Intensität der Linie 642 cm^{-1} darauf schließen läßt, daß die Polarisierbarkeit α bei der Schwingung der O-Atome stetig wächst, $\left(\frac{d\alpha}{dx} > 0\right)$, ist die abnehmende Intensität dieser Linie bei den Höherpolymeren ein Zeichen dafür, daß sich die Polarisierbarkeit für die Gleichgewichtslage der O-Atome einem Extremwert nähert, so daß $\frac{d\alpha}{dx}$ gegen Null konvergiert. Dem Wert $\frac{d\alpha}{dx} = 0$ dürfte überhaupt keine Raman-Linie mehr entsprechen. Es muß also mit steigendem Polymerisationsgrad eine schrittweise Intensitätsabnahme erfolgen, die das Experiment bestätigt. Der Gang der Frequenzwerte der zweifach entarteten Frequenz bei 800 cm^{-1} ist erwartungsgemäß geringer, weil die dieser Frequenz entsprechende Schwingungsform (die O-Atome bewegen sich in Ellipsenbahnen im gleichen Abstand vom Si-Atom) von Nachbargruppen weniger beeinflußbar ist.

Für alle drei Modifikationen des kristallinen Quarzes war durch die Strukturuntersuchungen

von Bragg[52]) schon früher geklärt worden, daß ein Si-Atom nahezu tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben ist, von denen jedes die Bindung mit weiteren Si-Atomen durch Hauptvalenzkräfte vermittelt. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Makromolekül der Zusammensetzung SiO_2.



Der Raman-Effekt weist darüberhinaus aus, daß die tetraedrische Struktur auch für den flüssigen Zustand der Ester (z. B. Spektrum 1, Fig. 9) und auch den amorphen Zustand (Spektrum Nr. 6) für Glas zutrifft.

Nun sahen wir früher, daß die Pulsationsfrequenz ($\nu = 642\ cm^{-1}$ im monomeren Ester) mit steigender Polymerisation einen gesetzmäßig fallenden Gang aufweist. Fig. 10 zeigt diesen Gang in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (nach Weiler und Signer). Wie man aus Fig. 10 entnehmen kann, besteht die Möglichkeit, bei einer beliebigen Verbindung mit der tetraedrischen Atomgruppe SiO_4 aus dem Raman-Spektrum ihren Polymerisationsgrad anzugeben.

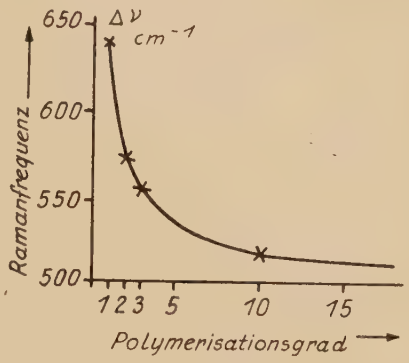


Fig. 10

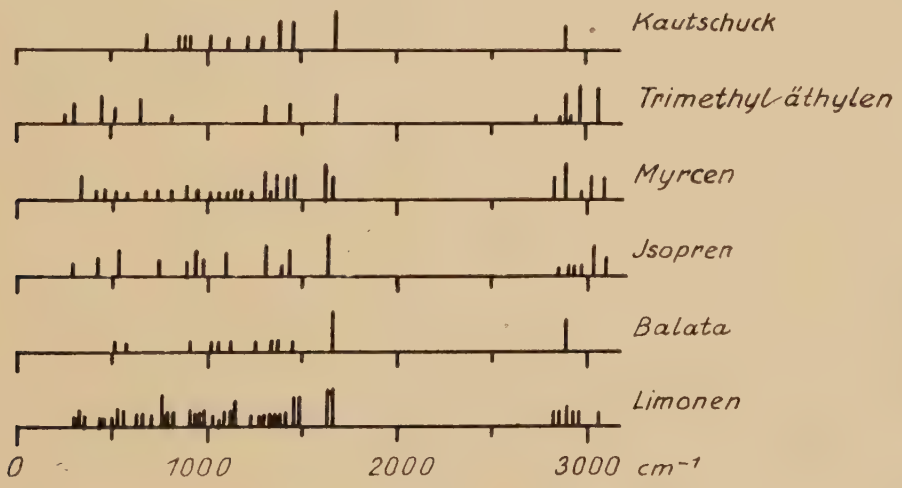


Fig. 10a

In Übereinstimmung mit diesem Frequenzabfall als Funktion des Polymerisationsgrades hat der kristalline Quarz, bei dem alle SiO_2-Gruppen zu einem dreidimensionalen Makromolekül verknüpft sind, die niederste Pulsationsfrequenz bei $\sim 500\ cm^{-1}$ und der niedersten Intensität. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Glas, nur daß hier die Pulsationsfrequenz wesentlich intensiver ist, weil hier gewissermaßen viel endständige, nicht verknüpfte Moleküle vorliegen[53]). Eine schöne Bestätigung dieser Vorstellungen beim Glas erbrachte Langenberg[54]). Er stellt unter anderem fest, daß mit steigendem Bleigehalt die Pulsationsfrequenz der SiO_4-Gruppe ebenfalls zu höherem Wert aufsteigt, weil bei niederem Bleigehalt die Verkettung der SiO_4-Tetraeder sicher größer ist als bei hohem Bleigehalt (Abnahme der SiO_2-Konzentration).

[52]) W. L. Bragg, Trans. Faraday Soc. **25**, 308 (1929); W. L. Bragg und R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 405 (1925); R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 443 (1926); R. W. G. Wyckoff, Z. Kristallogr. **62**, 189 (1925).

[53]) Das Glas wird aus Bezirken niedereren Polymerisationsgrades als der kristalline Quarz zusammengesetzt.

[54]) R. Langenberg, Ann. Phys. (5) **28**, 104 (1937); Th. G. Kujumzelis, Z. Physik **97**, 561 (1935); **100**, 221 (1936).

Auf den Einfluß der Kationen im Glase will ich nicht mehr eingehen, obgleich auch hier mit Hilfe des Raman-Effektes interessante Resultate erhalten wurden, ebenso wie sich die Verwaschenheit der Linien als ein Zeichen dafür deuten läßt, daß die Bindungsfestigkeit gleicher Atome im Glas innerhalb gewisser Grenzen schwankt.

Da es nun möglich ist, glasklare Kieselsäuregele herzustellen, so ist von der Anwendung des Raman-Effektes auf solche Systeme Aufschluß über den Aufbau dieser Gele, Art der Wasserbindung, über Synärese usw. zu erhoffen. Von Gehman und Osterhof[55]) liegen meines Wissens die ersten Geluntersuchungen vor. Sie haben durchsichtige Kautschukgele im festen Zustande sowie auch deren Lösungen in Schwefelkohlenstoff–Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Sie schließen aus den Raman-Spektren, daß der Kautschuk Kettenstruktur hat und die drei stärksten Frequenzen 1672, 1460 und 1388 cm^{-1} mit entsprechenden Frequenzen bei Isopren und Trimethyläthylen übereinstimmen. Die Übereinstimmung der Spektren ist am größten bei Kautschuk und Trimethyläthylen. Aus dem Spektrum wird geschlossen, daß der Kautschuk aus langen Ketten von Isopenten-Molekülen aufgebaut ist. Das Spektrum zeigt weiterhin, daß Balata und Kautschuk als cis-trans-isomere Verbindungen aufgefaßt werden können. Vergleichend mituntersucht wurden Myrcen, Isopren und Limonen, wobei das Myrcen-Spektrum als eine Überlagerung der Spektren von Isopren und Trimethyläthylen angesehen wird. Die Spektren sind in Fig. 10a zusammengestellt.

Die Fig. 11 zeigt Aufnahmen von Trolon-Kunststoffen[56]). Es ist bekannt, daß dieser anfangs farblose und klare Stoff mit der Zeit häufig unter Annehmen eines gelben rötlichen Aussehens altert. Wir haben zuerst orientierende Aufnahmen gemacht, um zu sehen, ob er bei diesen kolloidartigen Ausscheidungen überhaupt der Raman-Spektroskopie zugänglich ist, und ob der Raman-Effekt die Alterung registriert. Spektrum I ist im farblosen Zustand und Spektrum 2 ein und einhalb Jahr später bei rötlich gefärbtem Aussehen aufgenommen. Die hier nur in Linienabständen gegebenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Veränderungen registrierbar und die Frage nach der Art der Alterung mit dem Raman-Effekt angegangen werden kann. Über die Auswertung berichten wir später, wenn wir weiteres Material untersucht haben.

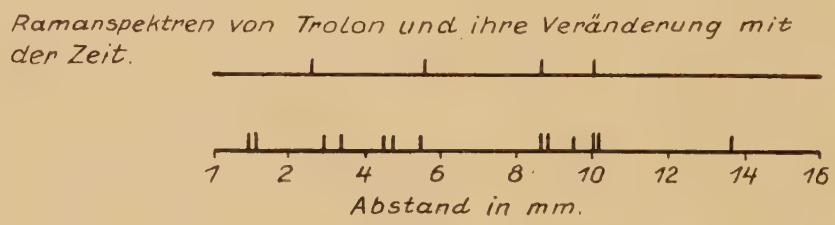


Fig. 11

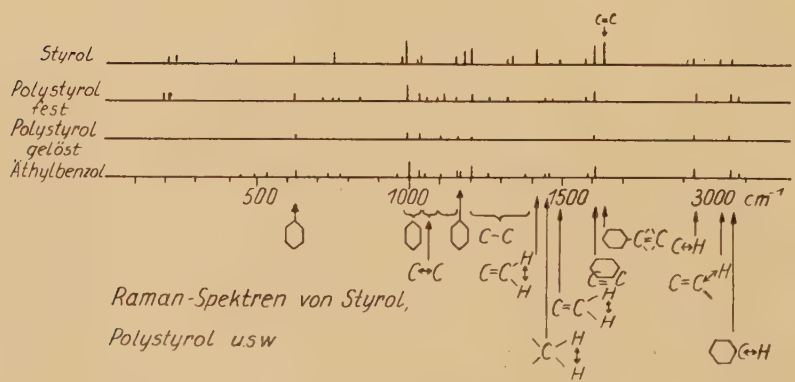


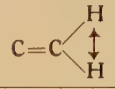
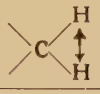
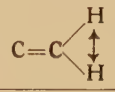
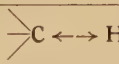
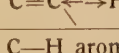
Fig. 12

[55]) S. D. Gehman und H. J. Osterhof, J. Amer. chem. Soc. **58**, 215 (1936); S. D. Gehman, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1382 (1935).

[56]) Der Trolonstab wurde uns von Herrn Dr. Lepsius freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Zum Schluß sei noch kurz das von Signer und Weiler bearbeitete Polystyrolproblem erörtert. Das Ergebnis[57]) zeigt die Fig. 12 und Tabelle VI. Allgemein ist zuerst einmal festzu-

Tabelle VI. Frequenzen von Styrol, Polystyrol und Äthylbenzol.*)

Styrol		Polystyrol		Äthylbenzol		Zuordnung
$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I	
—	—	196	2	—	—	
210	1	211	2	—	—	
239	2d	—	—	—	—	
438	0	—	—	457	0	
—	—	—	—	490	1	
—	—	—	—	538	0	
622	2	620	2	620	2	Ring
—	—	722	0	724	0	
—	—	750	0	—	—	
778	3	788	0	773	0	
—	—	831	0	—	—	
—	—	—	—	962	0	
988	1	—	—	—	—	
999	6	998	4	1000	4	Ring
1028	1	1032	2	1032	2	Ring
1039	2	—	—	—	—	C ⟷ C
—	—	1058	0	1057	0	
—	—	1094	0d	—	—	
—	—	1110	2	1106	0	
1156	2	—	—	1156	1	
1184	3	1177	1	1176	1	Ring
1204	4	1204	2	1204	3	C ⟷ C
—	—	1269	0	1260	1	
1320	1	1326	0d	—	—	
1339	2	—	—	—	—	
—	—	—	—	1381	0	
1414	3d	—	—	—	—	
—	—	1447	1	1448	1 dd	
—	—	1470	0	1465	1 dd	
1494	1	—	—	—	—	
1581	1	1588	1	1587	1	
1606	5	1608	3	1608	3	Ringdoppelbindung
1640	6	—	—	—	—	aliphatische Doppelbindung in der Seitenkette
2922	1	—	—	—	—	
—	—	2936	2d	2936	2d	
3015	1	—	—	—	—	
3058	1	3056	2	3053	2	C—H aromatisch
—	—	3066	1	3066	2	

*) Diese Tabelle ist der Arbeit Signer und Weiler, Helv. chim. Acta **15**, 649 (1932), entnommen.

[57]) R. Signer und J. Weiler, Helv. chim. Acta **15**, 649 (1932); R. Lespieau und M. Bourgouel, Bl (4) **47**, 1365 (1930).

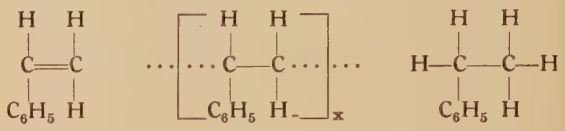
stellen, daß die Frequenzbereiche bestimmter Bindungen in monomeren wie polymeren Styrolen gleiche Werte haben. So stimmen die Frequenzen des zum Vergleich herangezogenen Äthylbenzols mit denen der Styrole in allen wesentlichen Punkten überein. Bei allen drei Stoffen sind zum Beispiel die Phenylfrequenzen (620, 998, 1030, 1176, 1604 und 3056 cm^{-1}) unverändert. Ebenso ist die der aliphatischen C—H-Schwingung entsprechende Frequenz 2940 cm^{-1} beim Polystyrol und Äthylbenzol vorhanden. Wenn man für diese Übereinstimmung die im Abschnitt 5b gemachten Ausführungen über zwischenmolekulare Kräfte berücksichtigt, so kommt man zu dem Schluß, daß zwischenmolekulare oder micellare Kräfte bei den Polystyrolen nicht vorhanden sind, denn sie müßten erfahrungsgemäß die Bindekräfte beeinflussen. Das Raman-Spektrum weist aber aus, daß die Atome in den niedermolekularen Styrolen mit genau gleich großen Kräften wie in den Hochpolymeren gebunden sind.

Für das Fehlen der zwischenmolekularen Kräfte ist ein weiterer Beweis, daß sich die Raman-Frequenzen des Polystyrols beim Übergang von der Lösung (15proz. CCl_4-Lösung von Polystyrol eines mittleren Molekulargewichts von 100000), zum festen Zustand (siehe Tabelle VII) nicht ändern. (Vgl. dazu Tabelle IV, S. 177). Weiler und Signer schließen deshalb: Das Polystyrol „unterscheidet sich, was die Bindungskräfte der Atome in der Molekel anbelangt, in keiner Weise von einer niedermolekularen, flüssigen, organischen Substanz, und der amorphe, glasige Zustand ist nur durch die besondere Größe der Molekeln und deren Unfähigkeit, sich gittermäßig anzuordnen, bedingt."

Tabelle VII. Frequenzen des Polystyrols in festem und gelöstem Zustand.

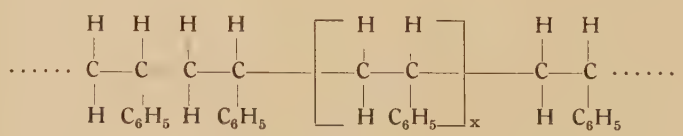
Lösung		Fester Stoff	
$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I
623	1	620	2
998	2	998	4
1029	1	1032	2
1102	0	1110	2
1170	0	1177	1
1203	0	1204	2
1605	1	1608	3
2930	0	2936	2
3057	1	3056	2

Vergleicht man nun die Raman-Spektren von Styrol, Polymerhomologenstyrol und Äthylbenzol (siehe folgende Formel),



so zeigt sich eine große Übereinstimmung zwischen Polystyrol und Äthylbenzol, und zwar sowohl in der Frequenzhöhe, wie in der Intensität. Prinzipiell wichtig ist jedoch, daß im Polymerstyrol die der aliphatischen Doppelbindung entsprechende Linie bei ~ 1630 cm^{-1}, die im monomeren Styrol die stärkste des ganzen Spektrums ist, völlig fehlt. Das Polystyrol enthält also praktisch keine aliphatische Doppelbindung mehr.

Berücksichtigt man weiter, daß Äthylbenzol und Polystyrol sich nur dadurch unterscheiden, daß im Polystyrol zwei H-Atome des Äthylbenzols durch einwertige Reste ersetzt sind und daß im Polystyrol die Deformations-C—H-Schwingung der CH_2-Gruppe mit 1450 cm^{-1} und nicht die der Vinylgruppe mit 1410 cm^{-1} (und gelegentlich zusätzlich 1490 cm^{-1}) auftritt, die im monomeren Styrol vorhanden ist, dann versteht man, daß auch die C—H-Valenzschwingung 2936 cm^{-1} im Polystyrol und Äthylbenzol übereinstimmen (im monomeren Styrol liegt sie bei 2920 cm^{-1}) und die Polystyrole folgende Formel haben:



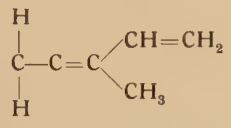
und die Makromoleküle durch Aneinanderkettung von Styrolmolekülen unter Aufhebung der Doppelbindung zustande kommen.

Die Polymerisation besteht also hier in der Bildung eines Fadenmoleküls. S. Mizushima[58]) und Mitarbeiter untersuchten nun Niederpolymere (durchschnittliches Molekülgewicht kryoskopisch in Benzol 1150), bei denen die Anzahl der übrigbleibenden endständigen (?) Doppelbindungen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle noch groß ist. Das Spektrum registriert hier die aliphatische C=C-Bindung in einer entsprechenden Linie bei 1634 cm^{-1}. Diese Linie ist im mono-

[58]) S. Mizushima, Y. Morino und Y. Inoue, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 136 (1937).

meren Styrol etwa doppelt so stark wie die Ringfrequenz 1601 cm^{-1} des Benzolkerns. Macht man die im allgemeinen mit der Erfahrung übereinstimmende Annahme, daß die Intensität der beiden Linien der Anzahl der Doppelbindungen bzw. der Anzahl der vorhandenen Benzolkerne proportional ist, dann muß die Intensität der C=C-Frequenz beim Polymeren entsprechend abnehmen. Tatsächlich findet man bei dem Polystyrol vom Molgewicht 1150, daß hier die Ringfrequenz zweimal stärker als die C=C-Frequenz ist, das heißt, die beobachtete Intensitätsänderung steht in Übereinstimmung mit der fadenförmigen Struktur des Polymerisats. Allerdings stellen diese Verfasser auch fest, daß die bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisation eine beträchtliche Viskositätsänderung verursacht, bevor die Intensitätsänderung im Spektrum merklich wird. Sie schließen deshalb Micellbildung durch v. d. Waals'sche Kräfte nicht völlig aus.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Chloropren und Polychloropren.[59])



Hier ist aus der Lage und Intensität der C:C-Frequenzen und der Beeinflussung der übrigen Frequenzen der Schluß gezogen worden, daß die Polymerisation nur zum geringen Teil linear verläuft und im festen Zustande der größte Teil des Chloroprens durch zwischenmolekulare van der Waals'sche Kräfte mizellar zusammengehalten wird.

Ich hoffe, damit die Vielseitigkeit der Aussagen auf Grund des Raman-Effektes dargetan und gezeigt zu haben, daß der Effekt in günstig gelagerten Fällen auch zum Strukturproblem von Kolloiden und Hochpolymeren Aussagen gestattet.

Diskussionsbemerkungen:

Pongratz (Berlin): Bis zu welchem Polymerisationsgrad sind Styrole untersucht worden?

A. Simon (Dresden): Im festen Zustande wohl bis zu einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ~ 40000 und in Lösung bis zu einem durchschnittlichen Molgewicht von ~ 100000.

Lepsius (Berlin): 1. Bis zu welchen Polymerisationsgraden kann man die endständigen Gruppen noch sehen?

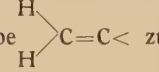
2. Wenn man bis zu 10, 12 allenfalls auch 40 Polymerisationsgraden die endständigen Gruppen noch sehen kann, dann ist wenigstens vorläufig — diese Methode für die Bestimmung von Polymerisationsgraden für die Praxis der Chemie der Kunststoffe noch nicht ausreichend, weil wir es bei den Kunststoffen mit ganz wesentlich höheren Polymerisationsgraden zu tun haben.

Immerhin kann man den Anfangsverlauf von Polymerisationsreaktionen mit Ihrer Methode wohl heute schon kontrollieren.

A. Simon (Dresden): Wie die Untersuchungen von Signer und Weiler ausweisen, sind bei Hochpolymeren vom durchschnittlichen Molgewicht 40000 keine aliphatischen Doppelbindungen mehr beobachtbar. Die Japaner Muzishima und Mitarbeiter haben nur Polymerisate bis zu einem durchschnittlichen Molgewicht von ~ 1200 untersucht. Hier ist die aliphatische Doppelbindung noch gut sichtbar. Wo die Grenze liegt, läßt sich ohne Versuche nicht sagen. Reinheitsgrad der Substanz, Lichtquelle und Belichtungszeit sind hier ebenfalls mitbestimmende Faktoren (Untergrund).

Im übrigen sind solche Intensitätsmessungen im günstigsten Fall grobe Schätzungen. Spuren von Fremdsubstanzen können große Intensitätsänderungen veranlassen, wie wir bei Benzol-Thiophen und Goubeau bei Kohlenwasserstoffen zeigen konnten. Es ist unter Umständen schon gewagt, die Intensität von Niederpolymeren mit der von Hochpolymeren zu vergleichen, deren Polymerisation etwa durch Zusatz von Katalysatoren durchgeführt wurde. Geringste Verunreinigungen können Fluoreszenz veranlassen und schwache Linien im Untergrund verloren gehen lassen und die Intensitäten ändern, oder ihre Messungen sehr erschweren. Wir müssen festhalten, daß der Raman-Effekt quantitative Aussagen im allgemeinen nur bezüglich der Struktur der Moleküle macht.

Jenckel (Aachen): Sind etwa schon Untersuchungen gemacht an Hochpolymeren, die Nebenvalenzen betätigen, wie etwa an Polyamiden oder an Akrylsäure. Die Kenntnis dieser Nebenvalenzbindungen wäre von besonderer Bedeutung, nachdem man ihren Einfluß auf das plastische, viskose Fließen und auf die Einfriertemperaturen der glasigen Stoffe einigermaßen übersehen kann.

A. Simon (Dresden): Akrylsäure und die monomeren wie polymeren α-Metaakrylsäuremethylester sind von Monnier untersucht worden. Bei den Polymeren verschwinden die der Äthylendoppelbindung, wie auch die der Gruppe  zuzuordnenden Linien, und die der Gruppe entsprechenden werden intensiver. Diese letzteren Linien sind in der Akrylsäure und im monomeren Ester nur ganz schwach. Da die der C = O-Gruppe zuzuordnenden Frequenzen beim Übergang von der Säure zu den polymeren Estern u. a. eine Verschiebung erleidet, kann dies vielleicht als Betätigung von intermolekularen Kräften gedeutet werden. Jedoch sind meines Wissens die bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht

[59]) T. Kubota, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 678 (1938) über Centralbl. 1939 I 2751.

soweit gediehen, um Ihre weitergehenden Fragen zu beantworten.

Kohlschütter (Darmstadt): Vielleicht lassen sich die Schwierigkeiten, welche noch für die Aufnahme von Raman-Spektren an Gelen bestehen, in einigen günstigen Fällen dadurch vermindern, daß nicht die Gele selbst, sondern lösliche strukturelle Vorstufen der Gele (z. B. hochbasische Salze) aufgenommen werden? Es mehren sich die Fälle, in denen die strukturellen Beziehungen zwischen basischen Salzen und Hydroxyden zu übersehen sind. In diesen Fällen können Strukturuntersuchungen an amorphen festen Stoffen an Strukturuntersuchungen an gelösten Stoffen angeschlossen werden.

A. Simon (Dresden): Untersuchungen in Lösung haben allgemein den Nachteil, daß auch das Lösungsmittel Linien liefert, die die Zuordnung erschweren oder gar mit solchen der Substanz zusammenfallen und so die Entscheidungen in Frage stellen. Etwas anderes wäre es, wenn man die Substanzen klar (optisch homogen) schmelzen könnte. Außerdem lehrt die Erfahrung, daß in Lösung die Spektren häufig unvollständig sind (der Effekt ist, abgesehen von allem anderen, der Konzentration der Moleküle proportional). Bei einem Vergleich der Zahl der Linien eines Stoffes in Lösung und im festen Zustande, ergibt sich eine deutliche Überlegenheit der Untersuchung im festen Zustand. Jedoch mag in günstig gelagerten Fällen auch der obige Weg beschreitbar sein.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Zur Systematik der Gele.

Von Erich Manegold (Dresden). (Eingegangen am 11. Juli 1941)

In einem „Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele“ entschied sich Wo. Ostwald[1]) vor 13 Jahren für die genetische Klassifikation der Gele, indem er mit Recht alle bisherigen Klassifikationen (reversibele-irreversibele Gele, hochdisperse-grobdisperse Gele, emulsoide-suspensoide Gele) als „zu allgemein, zu lose und zu unbestimmt“ ablehnte.

Je nach der Entstehungsweise des Gels unterscheidet Wo. Ostwald:

1. Die Desolutions-Gallerten.
2. Die chemogenen Gallerten.
3. Die Koagulations-Gallerten.
4. Die Quellungs-Gallerten.
5. Die gelähnlichen Gebilde:
   a) die glasartig unterkühlten Schmelzen (Vitreoide),
   b) die durch schnelles Gefrieren erstarrten Lösungen (Kryogele),
   c) die Teige, Schlämme und Schlicker (Magmoide),
   d) die Schäume (Spumoide).

„Im ganzen erscheint als das gemeinsame äußere Kennzeichen aller Gelatinierungsvorgänge die Immobilisierung des flüssigen Anteils bzw. des ganzen dispersen Systems gegenüber den Einflüssen von Schwerkraft und Oberflächenspannung. Eine Gallerte oder ein Lyogel fließt und tropft nicht mehr im Gegensatz zu ihrem flüssigen Vorstadium.“

Diese Immobilisierung des flüssigen Anteils, die sich auch auf die Strukturelemente der Gele selbst erstreckt, ist nach Wo. Ostwald bedingt:

a) durch Ausbildung fester oder zähflüssiger zusammenhängender Gerüste,
b) durch kritische Näherung der Strukturelemente und geordnete Unterteilung des Systems,
c) durch Überschneidung von Lyosphären.

Zusammenfassend kommt Wo. Ostwald zu folgender Definition:

„Gallerten sind flüssigkeitsreiche Systeme verschiedener Zusammensetzung

$$(Fl + Fl \cdot F + Fl \cdot Fl + F \text{ usw.}),$$

verschiedenen aber vorwiegend kolloiden Dispersitätsgrades, deren Strukturelemente durch mechanische Verwachsung oder Verschmelzung oder aber durch gleichmäßige geordnete Verteilung und genügend kleinen Abstand das ganze System so unterteilen, daß der größte Teil der Flüssigkeit in Lyosphären aufgeteilt wird. Es gilt diese Definition nicht nur für Aggregations-, sondern auch für Kapillar- und Wabengallerten.“

Wenn Wo. Ostwald schreibt:

„Klassifikationen sind Angelegenheiten der Zweckmäßigkeit, und man kann immer erst hinterher entscheiden, ob ein Klassifikationsprinzip gut, d. h. fruchtbar ist oder nicht“, so ist sicherlich ein genetisches Prinzip solange niemals unzweckmäßig und entbehrlich, solange wir noch nicht in der Lage sind, auf Grund unserer Kenntnisse über die Feinstruktur der Materie die bestmögliche Klassifikation der Gele durchzuführen.

Wenn ich nun den Versuch unternehme, auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die Feinstruktur der Materie einen Beitrag zur Systematik der Gele zu liefern, so möchte ich meinen Vortrag mit den Worten beginnen, mit denen Wo. Ostwald vor 13 Jahren seinen Vortrag beendete:

„Gallerten und Gele bilden unzweifelhaft eine ganze Welt von phänomenologischer und theoretischer Mannigfaltigkeit. Ich bitte Sie, an diese Tatsache zu denken, wenn vieles in diesem Überblick oberflächlich und mit sehr breitem Pinsel gemalt erscheint. Man kann eine Weltbeschreibung in 45 Minuten nicht gut anders als mit groben Strichen geben.“

Lassen Sie mich zunächst die Stellung der Gele im Rahmen der „Allgemeinen Kolloidchemie“ bzw. der „Kolloidik“ kurz umreißen, bevor ich auf die Systematik der Gele eingehe. Wir sichern uns auf diese Weise vor allzu einseitiger Betrachtung, die in der Kolloidchemie besonders unzweckmäßig ist.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928).

I. Die allgemeine Kolloidchemie.

Wenn man das Interessengebiet der Kolloidchemie in ihrem weitesten Umfang („allgemeine Kolloidchemie" bzw. „Kolloidik") kennzeichnen will, so kann man sagen: Die allgemeine Kolloidchemie befaßt sich mit Gebilden, deren Oberflächenenergie (E_O) nicht mehr verschwindend klein ist gegen ihre Volumenergie (E_V).

Identifizieren wir die Volumenergie mit der Verdampfungswärme, so beträgt die Volumenergie von 1 ccm Wasser:

$$E_V = 538 \text{ cal oder } 2{,}25 \cdot 10^{10} \text{ erg.}$$

Bildet dieses Wasservolumen einen Würfel von 1 cm Kantenlänge, so resultiert für die Oberflächenenergie

$$E_O = 6 \cdot 73 \text{ erg} = 438 \text{ erg.}$$

Für den Quotienten E_O/E_V ergibt sich demnach:

$$\frac{E_O}{E_V} = 1{,}95 \cdot 10^{-8}.$$

Die Oberflächenenergie ist hier verschwindend klein gegen die Volumenergie.

Verformen wir jetzt (s. Fig. 1) den Wasserwürfel (1 ccm)

a) zu einer Kreisscheibe von der Dicke d cm oder

b) zu einem zylindrischen Faden von der Dicke d cm

oder zerkleinern wir den Wasserwürfel in kleinere, aber gleichgroße Würfel von der Kantenlänge d cm, so findet man nach Wo. Ostwald[2]) für die Oberfläche der verformten Gebilde, die hier stets die spezifische Oberfläche O_S repräsentiert, folgende Beziehungen:

$$\text{Lamellare Verformung: } (O_S)_L = \frac{2}{d} + 2\sqrt{\pi d} \text{ 1/cm} \tag{1}$$

$$\text{Fibrillare Verformung: } (O_S)_F = \frac{4}{d} + \frac{d^2\pi}{2} \text{ 1/cm} \tag{2}$$

$$\text{Korpuskulare Verformung: } (O_S)_K = \frac{6}{d} \text{ 1/cm.} \tag{3}$$

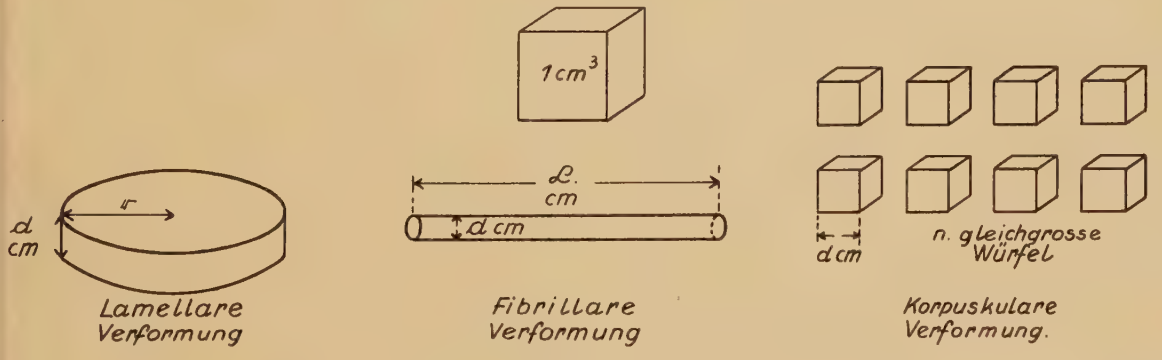


Fig. 1. Verformung und spezifische Oberfläche.

Da bei kleinen d-Werten der zweite Summand gegen den ersten in den Gleichungen (1) und (2) zu vernachlässigen ist, so ergeben sich für die 3 Verformungsarten die einfachen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} (O_S)_L &= \frac{2}{d} \text{ 1/cm} = \text{wahre Oberfläche in qcm pro 1 ccm Wasser.} \\ (O_S)_F &= \frac{4}{d} \text{ 1/cm} = \text{wahre Oberfläche in qcm pro 1 ccm Wasser.} \\ (O_S)_K &= \frac{6}{d} \text{ 1/cm} = \text{wahre Oberfläche in qcm pro 1 ccm Wasser.} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[2]) Wo. Ostwald, „Difforme Systeme", Kolloid-Z. **55**, 257 (1931); Z. Elektrochem. **41**, 412 (1935), „Kolloidchemische Forschung und chemische Industrie".

Durch Multiplikation mit der Oberflächenspannung (σ erg/qcm) resultiert die Oberflächenenergie des verformten Wasserwürfels:

$$\left.\begin{aligned}(E_O)_L &= \frac{2}{d}\cdot\sigma \text{ erg}\\ (E_O)_F &= \frac{4}{d}\cdot\sigma \text{ erg}\\ (E_O)_K &= \frac{6}{d}\cdot\sigma \text{ erg.}\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In der Tabelle I ist für verschiedene d-Werte der Zahlenwert des Energiequotienten E_O/E_V bei lamellarer, fibrillarer und korpuskularer Verformung angegeben:

Tabelle I.

Dicke d cm	$(E_O/E_V)_L$	$(E_O/E_V)_F$	$(E_O/E_V)_K$	$(p_d/p_\infty)_{18°}$
1	$0{,}65\cdot10^{-8}$	$1{,}30\cdot10^{-8}$	$1{,}95\cdot10^{-8}$	1,0000002
10^{-4}	$0{,}65\cdot10^{-4}$	$1{,}30\cdot10^{-4}$	$1{,}95\cdot10^{-4}$	1,00218
10^{-5}	$0{,}65\cdot10^{-3}$	$1{,}30\cdot10^{-3}$	$1{,}95\cdot10^{-3}$	1,0218
10^{-6}	$0{,}65\cdot10^{-2}$	$1{,}30\cdot10^{-2}$	$1{,}95\cdot10^{-2}$	1,218
10^{-7}	$0{,}65\cdot10^{-1}$	$1{,}30\cdot10^{-1}$	$1{,}95\cdot10^{-1}$	3,218

In der letzten Spalte der obigen Tabelle ist der Dampfdruck (p_d) eines Wasserkügelchens vom Durchmesser d cm mit dem Dampfdruck (p_∞) einer ebenen Wasseroberfläche in Vergleich gebracht.

$$\frac{p_d}{p_\infty} = 1 + \frac{4\sigma\cdot\varrho_d}{981\cdot\varrho_F\cdot p_d\cdot d}.$$

Wenn diese Zahlen aus verschiedenen Gründen auch keine exakte Gültigkeit beanspruchen können, so zeigen sie doch, daß bei kolloiden Dimensionen die Oberflächenenergie nicht mehr gegen die Volumenergie zu vernachlässigen ist.

Diese Tatsache, die sich wie ein roter Faden durch meinen Vortrag hindurchziehen wird, bitte ich, nicht aus den Augen zu verlieren.

Die Zahlen zeigen ferner, daß sich das Interesse des Kolloidchemikers nicht nur auf das klassische Gebiet der korpuskular zerteilten und dreidimensional kolloiden Gebilde beschränken darf, sondern daß auch — worauf Wo. Ostwald[2]) als erster hinwies — die zwei- bzw. eindimensional kolloiden Gebilde der Fäden bzw. Filme und der Grenzkanten bzw. Grenzschichten in das Interessengebiet der Kolloidchemie einzubeziehen sind.

Aber auch diese bedeutende Erweiterung umfaßt noch nicht die gesamte Welt der kolloiden Erscheinungen. Wir müssen auch noch den von undurchdringlicher Wandsubstanz begrenzten offenen und geschlossenen Hohlraum berücksichtigen, der nicht nur eine erhebliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und damit der Oberflächenenergie bedingt, sondern auch als Leitungsbahn für den Materie- und Energietransport und als Reaktionsort für Volum- und Wandreaktionen eine besonders wichtige Rolle spielt[3]).

Je nach der Hohlraumweite lassen sich 3 verschiedene Hohlraumarten unterscheiden:

1. Hohlräume von makroskopischer Weite = „Leerraum".

2. Hohlräume von mikroskopischer und kolloider Weite = „Kapillarraum".

3. Hohlräume von atomarer Weite = „Kraftraum".

Jedes materielle Aggregat tritt uns jetzt als ein binärer Mischkörper entgegen, der sich aus den beiden Komponenten: „Undurchdringliche Materie" und „Hohlraum" zusammensetzt.

Je nach der Art des vorliegenden Hohlraums unterscheiden wir folgende Mischkörperarten:

1. Undurchdringliche Materie + Kraftraum = „Kompakte Materie".

2. Kompakte Materie + Kapillarraum = „Kohärente Materie".

(3a. Kompakte Materie + Leerraum = „Technische Konstruktion".)

(3b. Kohärente Materie + Leerraum = „Technische Konstruktion".)

Unter Verwendung dieser Grundlagen läßt sich nun das Interessengebiet der „allgemeinen Kolloidchemie" scharf umreißen und in Teilgebiete zerlegen, die sämtliche Verwendungs- und Verarbeitungsformen der kompakten und kohärenten Materie umfassen.

Das in Fig. 2 dargestellte Schema gibt einen Überblick über das Interessengebiet der allgemeinen Kolloidchemie und über den genetischen Zusammenhang der Teilgebiete.

Die „makroskopisch kompakte bzw. kohärente Materie" und die „molekulardisperse Materie" bilden die beiden Grundformen, aus denen sich alle anderen Erscheinungsformen der Materie

durch Formung oder Verformung,
durch Zerkleinerung oder Vergröberung,
durch Verteilung oder Häufung,
durch Quellung oder Entquellung,
durch Verfestigung oder Verflüssigung

darstellen lassen.

Wir konzentrieren jetzt unser Interesse auf die „kohärente Materie", die als Untergruppe auch die Gele umfaßt.

---

[3]) E. Manegold, „Zur Systematik der Hohlraum-Systeme", Kolloid-Z. **80**, 253 (1937).

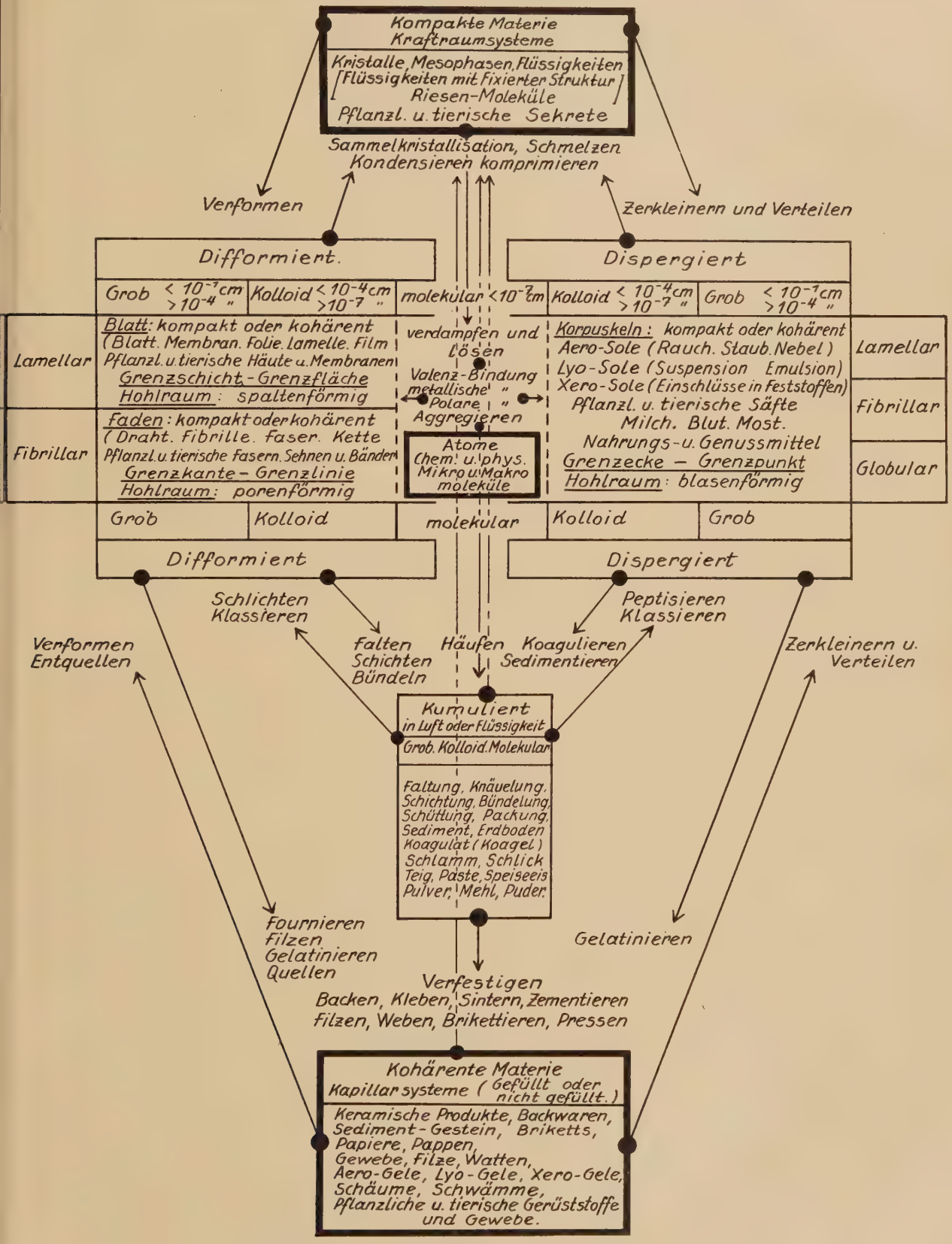


Fig. 2. Überblick über das Interessengebiet der Allgemeinen Kolloidchemie.

II. Die kohärente Materie.

Die kohärente Materie umfaßt alle formbeständigen Mischkörper, die aus kompakter Materie und Kapillarraum bestehen.

Der Kapillarraum kann mit einer Flüssigkeit oder einem Gas gefüllt sein.

Sie kann als 3-dimensional makroskopisches Aggregat oder als difformes Gebilde (lamellar, fibrillar, korpuskular) in Erscheinung treten, sei es als diskretes Einzelgebilde oder als Bestandteil eines dispergierten oder kumulierten Systems.

Beispiele: Keramische Produkte. Sedimentgesteine. Briketts.
Papier und Pappen.
Gewebe, Filze und Watten.
Gele. Schäume und Schwämme. Teige und Pasten.

Die Teige und Pasten bilden den Übergang zwischen der formbeständigen kohärenten Materie zu der formunbeständigen kumulierten Materie (Böschungswinkel).

Flüssigkeitssatte, korpuskular kumulierte Materie = Schlamm.

Feuchte, korpuskular kumulierte Materie = Teig, Paste.

Trockne, korpuskular kumulierte Materie = Pulver.

Die kohärente Materie läßt sich entweder durch Verknüpfung von kumulierten oder dispergierten Einzelteilchen oder durch Bildung von Kapillarräumen in zusammenhängender Materie erzeugen.

A. Verknüpfung von Einzelteilchen.

Folgende Verknüpfungsmöglichkeiten stehen zur Verfügung:

1. Verknüpfung durch kapillare Kohäsion.
Ausbildung einer 3-Phasen-Grenzlinie:
Fest—Flüssig—Luft.
Fest—Flüssig—Flüssig.
Beispiel: „Ankerring" in Kugelschüttungen mit ca. 2,5 Vol.-Proz. Wasser.

2. Verknüpfung durch Molkohäsion.
Ausbildung einer 2-Phasen-Grenzfläche:
Fest—Flüssig.
Mesomorph—Flüssig.
Beispiel: Seifen-Lamelle.

3. Verknüpfung durch elektrostatische Influenzkräfte.

4. Verknüpfung durch hetero- oder homöopolare Valenzkräfte.

5. Verknüpfung durch Verfilzung, Verflechtung und Verwebung.

6. Verknüpfung durch Verfestigung von Flüssigkeiten. Schmelzen. Leime. Klebmittel. Gele.

7. Verknüpfen durch Platzwechselreaktionen.

B. Bildung von Kapillarräumen in zusammenhängender Materie.

1. durch Entfernung eingebetteter Substanzen.
a) Herauslösen.
b) Herausschmelzen.
c) Herausverdampfen.

2. durch Entwicklung von Gasblasen.

3. durch Vergrößerung von Krafträumen (Quellung).

4. durch Verkleinerung von Leerräumen. (Galvanische Verengung von Sieblöchern. Ausziehen von Glasrohren.)

C. Die Eigenschaften der kohärenten Materie sind bedingt:[4])

1. durch die Struktur und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wandsubstanz;

2. durch die Struktur und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Füllsubstanz;

3. durch die stereometrischen Eigenschaften des Kapillarraums.

III. Die Gele (oder Gallerten).

Wenden wir uns nun den Gelen als einer der verschiedenen Untergruppen der kohärenten Materie selbst zu, so wollen wir 3 Gelarten unterscheiden:

die Lyo-Gele,
die Xero-Gele (Trocken-Gele),
die Aero-Gele.

A. Die Gelarten.

1. Die Lyo-Gele sind flüssigkeitshaltige, formbeständige und elastische Massen, die entweder aus einer Flüssigkeit durch Ausbildung eines zusammenhängenden Gerüstes (Gelatinierung) oder aus einem flüssigkeitsfreien Festkörper durch Flüssigkeitsaufnahme (Quellung) entstanden sind.

„Iso-Gele" sind nach Wo. Ostwald Lyo-Gele, deren Gerüstsubstanz aus denselben Bausteinen besteht, wie die Flüssigkeit, z. B. Poly-Styrol-Gerüst gefüllt mit Monostyrol. „Kryo-Gele", wie Speiseeis, bezeichnet man wohl besser als „Kryo-Pasten".

[4]) Vgl. E. Manegold, Z. VDI-Beih. Verf. Techn. **1940**, 124, „Dialyse"; **1940**, 145, „Dialyse potential"; **1940**, 176, „Praktische Folgerungen aus der Theorie der Dialyse und des Dialysepotentials"; **1941** (im Druck), „Die stereometrische Kennzeichnung der Kapillarsysteme".

2. Die Xero-Gele sind unter Volumschrumpfung ausgetrocknete Lyo-Gele.

Je nachdem, ob die Xero-Gele unter Quellung wieder Lyo-Gele bilden können oder nicht, unterscheiden sich die reversiblen von den irreversiblen Xero-Gelen.

3. Die Aero-Gele sind ohne Volumschrumpfung ausgetrocknete schrumpfungsfähige Lyo-Gele.

(Dieser Übergang kann sich bei schrumpfungsfähigen Lyo-Gelen nur im überkritischen Gebiet vollziehen, wo infolge der Identität zwischen Flüssigkeit und Gas die Grenzflächenspannung = Null wird.)

NB. Gläser, Harze, Asphalte und Pech kann man nach Überreiter[5]) als „Flüssigkeiten mit fixierter Struktur" zusammenfassen. Sie gehören demnach hinsichtlich ihres Hohlraumsystems zu der kompakten Materie oder bilden den Übergang von der kohärenten zur kompakten Materie. Auch die Xero-Gele (Lacke) können ein so feines Hohlraumsystem aufweisen, daß man sie zu der kompakten Materie zählen kann.

Allerdings ist damit zu rechnen, daß in diesen Gebilden disperse Poren oder zusammenhängende Kapillarrisse auftreten können, die oft eine beträchtliche Kapillarweite besitzen. Sie entstehen jedoch, meistens durch anisotrope Schrumpfung, Verunreinigungen, Bénard'sche Wirbel, Luftfeuchtigkeit und äußere Beanspruchungen.

Es erscheint zweckmäßig, die „Flüssigkeiten von fixierter Struktur" in zwei Untergruppen aufzuteilen:

a) die glasartigen Flüssigkeiten mit fixierter Struktur: schmelzbar, löslich oder unlöslich, kristallisationsfähig;
b) die harzartigen Flüssigkeiten mit fixierter Struktur: schmelzbar, löslich oder unlöslich, kristallisationsunfähig.

Kautschuk, Buna, Vinyl-Divinyl-Verbindungen, Hartgummi und Resite rechnen wir mit Staudinger[6]) zu den einaggregatigen kompakten „Riesenmolekülen" und unterscheiden:

a) die kautschukartigen Riesenmoleküle mit spärlicher räumlicher Vernetzung: unschmelzbar, unlöslich, aber begrenzt quellbar, amorph oder teilweise kristallin.
b) die resitartigen Riesenmoleküle mit häufiger räumlicher Vernetzung: unschmelzbar, unlöslich, unquellbar, amorph oder kristallin.

Kunststoffe sind demnach synthetisch organische Werkstoffe mit glasartigem, oder harzartigem, oder kautschukartigem, oder resitartigem Charakter.

Unter einem „Koagel" verstehen wir ausschließlich den durch Ausflockung (Koagulation) eines Sols oder eines Gels erzeugten Niederschlag=„Koagulat". Diese Koagulate werden in der vorliegenden Systematik nicht berücksichtigt. Eine systematische Übersicht erscheint jedoch dringend erforderlich.

[5]) K. Überreiter, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 361 (1940). „Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit ‚fixierter' Struktur wie Kautschuk und Kunstharze".

[6]) H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie" (Braunschweig 1940).

B. Die Gelatinierung.

Für die spontane Erstarrung einer Lösung zu einem Lyo-Gel haben sich folgende experimentelle Voraussetzungen als günstig erwiesen.

1. Verringerung der Konvektion,
2. Verringerung der Wärmebewegung,
3. Verringerung der Lyophilie.
   a) durch Zusatz von Elektrolyten;
   b) durch Zusatz von Nichtelektrolyten;
   c) durch Abspaltung lyophiler Gruppen;
   d) durch Anlagerung lyophober Gruppen.
4. Vergrößerung der Teilchenzahl
   a) durch Erhöhung der gelösten Menge;
   b) durch Erhöhung des Dispersitätsgrades.
5. Veränderung der Teilchenform zugunsten nichtkugeliger Formen.
   a) durch Vergrößerung der Teilchenlänge;
   b) durch Vergrößerung der Teilchensperrigkeit (Verzweigung, Vernetzung).

C. Die Aufbaumöglichkeiten der Gele.

Hinsichtlich des Aufbaus des Gelgerüstes lassen sich grundsätzlich 3 verschiedene Aufbaumöglichkeiten diskutieren:

1. das Gelgerüst als zusammenhängendes „Korpuskular-System", wie es in Kugelpackungen mit den Koordinationszahlen 3—12 vorliegt;

2. das Gelgerüst als zusammenhängendes „Lamellar-System", wie es uns in einem Schaum entgegentritt;

3. das Gelgerüst als zusammenhängendes „Fibrillar-System" nach Art eines Filzes oder eines Wattebausches.

Berücksichtigt man, daß in den Lyo-Gelen die Raumerfüllung (d. h. die Volumkonzentration) S ccm/ccm des Gelbildners oft sehr kleine Werte aufweist, z. B.:

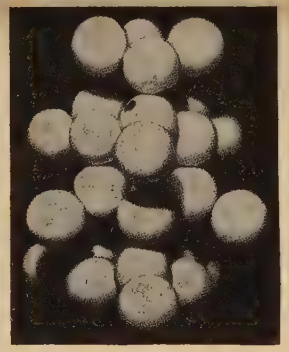
1 Proz. SiO_2-Gel ($\varrho = 2{,}2$), $S = 0{,}0045$,
1 Proz. Gelatine-Gel ($\varrho = 1{,}346$), $S = 0{,}0074$,
Glaskörper des Auges, $S = 0{,}001$,

so müssen wir bei der Diskussion dieser 3 Aufbaumöglichkeiten zunächst unser Augenmerk darauf richten, mit welcher Bauart wir diese geringen Werte der Raumerfüllung überhaupt verwirklichen können? Ist diese Frage beantwortet, so müssen wir uns der nicht weniger wichtigen Frage zuwenden, wodurch ein derartig lockeres Gelgerüst seine jahrelange Stabilität erhält?

Mit diesen beiden Fragestellungen wollen wir uns bei der Diskussion der 3 Aufbaumöglichkeiten vorwiegend beschäftigen.

$S = 0{,}22340$

reg. 8.

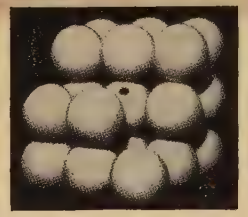


$S = 0{,}34008$

9.*

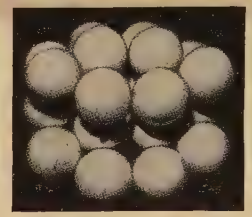
$S = 0{,}40307$

10.*



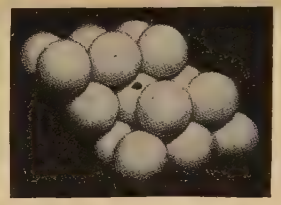
$S = 0{,}5236$

11.*

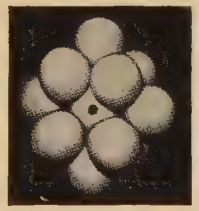


$S = 0{,}56120$

reg. 12.



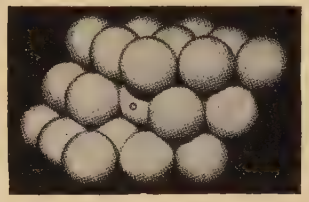
$S = 0{,}6045$



$S = 0{,}68017$

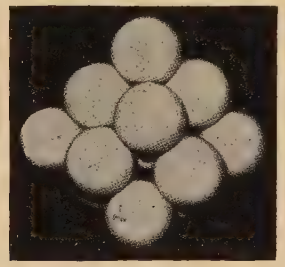
$S = 0{,}61343$

3.

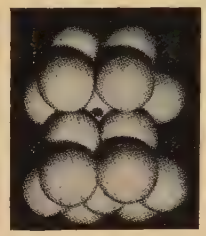


$S = 0{,}69813$

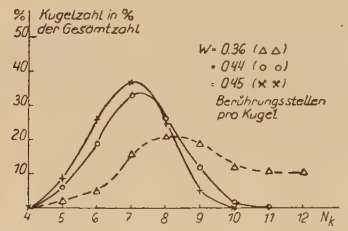
3.



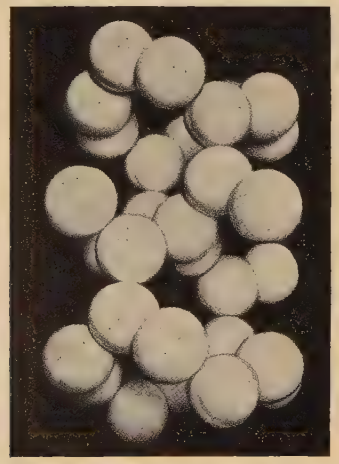
$S = 0{,}71828$



$S = 0{,}7405$



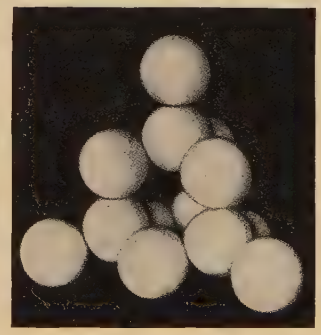
W. O. Smith, Phys. Rev. **34**, 1271 (1929).
Pb-Kugeln $R = 0{,}0378$ cm.



$S = 0{,}185$

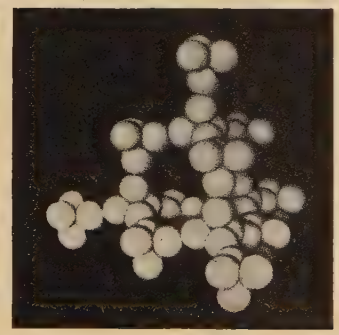
$S = 0{,}056$

4.



$S = 0{,}338$

4.



$S = 0{,}123$

Heesch und Laves, Z. Krist. (A) **85**, 443 (1933). $n = \frac{S}{4\pi R^2} = \frac{S}{R^2} \cdot 0{,}2385.$

IV. Zur Systematik der Gele.

A. Das Gelgerüst als zusammenhängendes Korpuskularsystem[7]).

Die Korpuskeln sollen sämtlich gleichgroß und gleichgeformt sein. Sie können uns als zylindrische Stäbchen, als zylindrische Scheiben oder als Kugeln entgegentreten. Sie können entweder nach einem bestimmten Bauplan angeordnet oder in einer Schüttung bzw. Einrüttelung völlig regellos verteilt vorliegen.

Führen wir den geordneten Aufbau auf der Grundlage der isopolygonalen Ebenenteilung durch, so können die Stäbchen und Scheiben nach Art einer Bleistiftpackung nur die Koordinationszahlen 3, 4 und 6 und die Kugeln in der Kugelpackung die Koordinationszahlen 3—12 aufweisen. Wir brauchen uns aber nur mit den letzteren näher zu beschäftigen, da diese uns die kleinstmöglichen Raumerfüllungen für derartige Korpuskularsysteme liefern.

1. Die Raumerfüllung in Packungen aus gleichgroßen Kugeln.

Die Koordinationszahlen in derartigen Kugelpackungen können alle ganzen Zahlenwerte von 3 bis 12 durchlaufen.

Die dichteste Packung (12er Packung) besitzt die Raumerfüllung $S = 0{,}7405$. Die dünnste Packung ist wahrscheinlich die von Heesch und Laves beschriebene 3er Packung mit der Raumerfüllung $S = 0{,}056$ (s. Fig. 3).

Sie ist zwar noch kleiner als die theoretische Raumerfüllung beim kritischen Punkt ($S = 0{,}083$) und beträchtlich kleiner als die theoretische Raumerfüllung der Flüssigkeiten ($S = 0{,}25$), aber sie ist noch 56 mal größer als die Raumerfüllung in dem Glaskörper des Auges (s. Fig. 4).

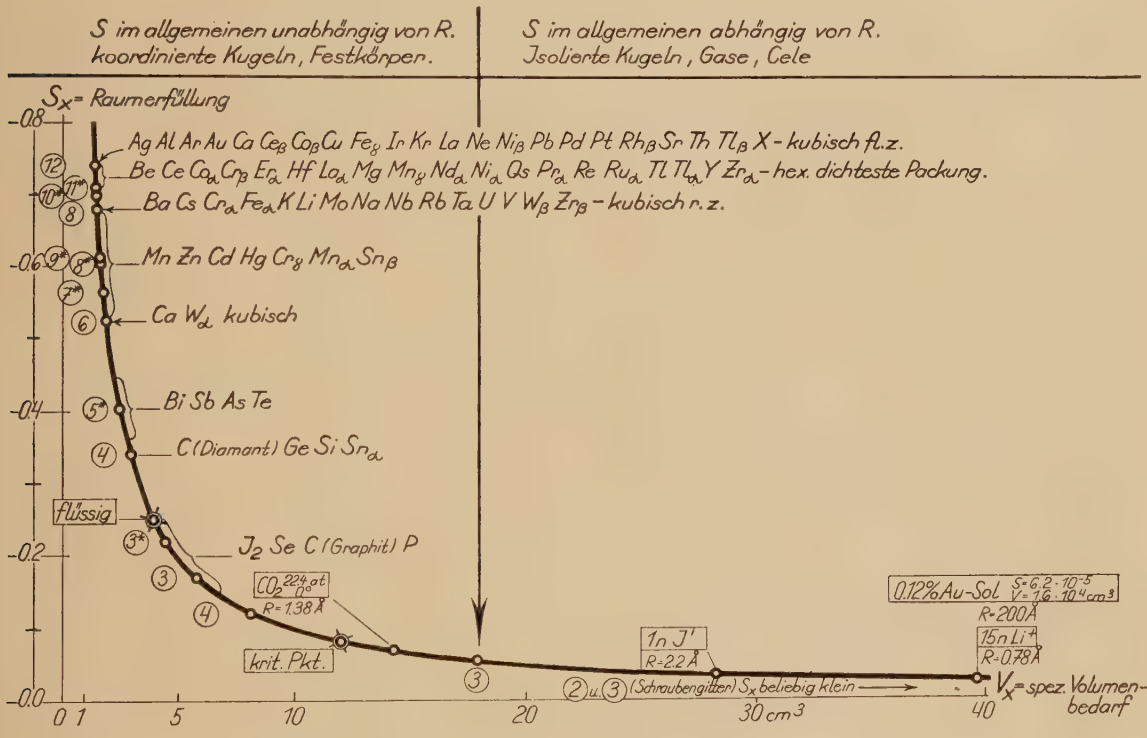


Fig. 4. Die Raumerfüllungs-Kurve.

Wir können daraus entnehmen, daß ein derartiges Korpuskularsystem aus Stäbchen, Scheiben oder Kugeln in diesen hochverdünnten Lyo-Gelen nicht vorliegen kann.

Es besteht aber große Wahrscheinlichkeit, daß in den gelartigen und flüssigkeitsarmen Teigen und Pasten, deren Raumerfüllung stets wesentlich größer als die der dünnsten Kugelpackung ist, zusammenhängende Korpuskular-Systeme vorlie-

[7]) Vgl. E. Manegold und Mitarbeiter, „Über Kapillar-Systeme" XII_{1-6}, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931); **62**, 285 (1933); **63**, 12, 149 (1933); **70**, 1, 149 (1935); Kolloid-Beih. **47**, 196, 225 (1938); „Über Kapillar-Systeme" XIX_2, Kolloid-Z. **81**, 19 (1937).

gen, deren lockerer Zusammenhang durch kapillare Kohäsion oder durch Molkohäsion bedingt ist.

Als Beispiele für ein zusammenhängendes gelartiges Korpuskular-System kann man das v. Weimarn'sche $BaSO_4$-Gel und die teig- oder pastenartigen Bentonit- und Graphitoxyd-Gele anführen. In den letzteren liegen blättchenförmige Korpuskeln vor.

2. Bezeichnet man nach Hilbert ein Kugelgerüst als „fest", wenn man in der starren Packung gleichgroßer Kugeln einer Kugel freie Beweglichkeit erteilen kann, ohne daß sie herausfällt, so sind alle Packungen, deren Koordinationszahl kleiner als 4 ist, nicht mehr als „fest" anzusehen.

B. Das Gelgerüst als zusammenhängendes Lamellar-System.

Das bekannteste Beispiel eines zusammenhängenden Lamellargerüstes ist der Seifenschaum.

Ersetzt man die in den Blasen vorhandene Luft durch eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, z. B. Öl, so erhält man bei hinreichender Kleinheit der Blase eine konzentrierte Emulsion von Öl in Wasser, die einen Schaum aus Tröpfchen repräsentiert.

Da das Schaumgerüst Formbeständigkeit und Elastizität besitzt, so sind wir durchaus berechtigt, ein derartiges Lamellarsystem als mögliches Gelgerüst zu diskutieren.

Es ist nicht ohne Interesse, hier die Vorstellungen hervorzuheben, die sich F. Krafft[8]) vor etwa 50 Jahren über den Aufbau der kolloiden Lösungen machte.

„Eine kolloide Lösung von beliebiger Größe verhält sich scheinbar nicht nur wie der Sitz sehr vieler feinster Tröpfchen von für sich vielleicht enormer Molekulargröße: sie erscheint sogar wie die Lösung eines einzigen, ihren Raum ganz erfüllenden Moleküls (die scheinbare Molekulargröße kolloid gelöster Substanzen nähert sich ∞). In Wirklichkeit erklärt sich diese aber in sehr einfacher Weise. Weil sich kolloid gelöste Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen bewegen (rotieren), versteht es sich als eine Folgerung, daß solche Oberflächen durch die kolloiden Moleküle bei ausreichender Konzentration schließlich ganz bedeckt werden müssen. Das Innere füllt sich dann mit dem reinen Lösungsmittel.

Es kommen dergestalt sehr kleine von den häufig beobachteten und diskutierten mikroskopischen Bläschen, als von Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende „molekulare Bläschen" zustande, deren sämtliche Komponenten sich im flüssigen Zustand befinden und daher z. B. siedendem Wasser einen nur unmerklichen Widerstand entgegensetzen.

Für die Entstehung solcher molekularen Bläschen, die man unter Berücksichtigung biologischer Gesichtspunkte „protozellulare Bläschen" nennen kann, ist übrigens das Lösungsmittel ebenso wesentlich, wie die kolloid gelöste Substanz.

Wenn man sich nun auch sehr wohl ein einzelnes Protozellular-Bläschen vorstellen kann, in der Praxis wird man, ganz wie bei den Molekülen, gewöhnlich mit einer Vielheit solcher Gebilde zu tun haben.

Die Wände der benachbarten Bläschen können dann zusammenfließen und sich z. B. in die bekannte stabilste polygonale (dodekaedrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemein haben, während je 3 Bläschen sich in einer Kante berühren.

In diesem Sinne kann man mit aller Bestimmtheit von der molekularen Struktur einer kolloiden Lösung oder Gelatine sprechen.

Bei gleicher Größe und Beschaffenheit der Protozellular-Bläschen ist eine solche Lösung „homogen". Ebenso kann man auch von der Struktur einer Seifenblase reden, dieses bisher so rätselhaften Gebildes: dasselbe wird durch ein Netz protozellularer Bläschen erzeugt, deren Zusammenhang auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen beruht.

Sonach präexistiert die Seifenblase in der kolloiden Lösung."

1. Raumerfüllung der Gerüstsubstanz in Lamellarsystemen. Wir setzen zunächst gleichgroße kugelige Tropfen oder Blasen voraus, die undeformiert in dichtester Packung vorliegen, während die Gerüstsubstanz den Kugelzwischenraum ausfüllt.

Da die Raumerfüllung der Kugeln selbst $S = 0{,}7405$ beträgt, so resultiert für die Gerüstsubstanz $S = 1 - 0{,}7405 = 0{,}2395$.

Lagern wir auch noch in die Tetraeder- und Oktaeder-Hohlräume der 12er Packung die zugehörigen Berührungskugeln ein, so steigt die Raumerfüllung dieser heterogenen Kugelpackung auf $S = 0{,}8099$, während die der Gerüstsubstanz auf 0,1901 fällt.

Wir müßten noch sehr viele Kugelsorten in die stets kleiner werdenden Kugelzwischenräume einlagern, wenn wir auf diese Weise zu der Raumerfüllung des Glaskörpers des Auges von $S = 0{,}001$ kommen wollten.

Wenn sich aber die gleichgroßen Kugeln der 12er Packung zu Polyedern deformieren, die den Raum lückenlos aufteilen und deren Wanddicke doppelt so groß ist wie die Länge eines Ölsäuremoleküls ($= 2 \cdot 1{,}12 \cdot 10^{-7}$ cm), so wird die Raumerfüllung der Wandsubstanz von der Größe des Polyeders abhängig: sie steigt mit abnehmender Polyedergröße.

Identifizieren wir in erster Näherung die Polyeder-Oberfläche mit der Oberfläche einer Kugel vom Radius R, so beträgt die gesamte Kugeloberfläche pro ccm einer 12er Packung

$$O = \frac{\pi\sqrt{2}}{R2}, \quad O = \frac{2{,}221}{R}$$

[8]) F. Krafft, „Über eine Theorie der kolloiden Lösungen", Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1334 (1896).

und für die Raumerfüllung der Wandsubstanz ergibt sich:

$$S = \frac{2{,}221}{R}\, 2{,}24 \cdot 10^{-7}$$

$R = 10^{-3}$ cm	$S = 0{,}000495$
10^{-4}	0,00495
10^{-5}	0,0495
10^{-6}	0,495.

Bei Blasen und Tropfen, deren Durchmesser — außerhalb des kolloiden Gebietes — von mikroskopischer Größenordnung ist, können wir auf diese Weise Raumerfüllungswerte erhalten, die mit der Raumerfüllung des Glaskörpers zahlenmäßig übereinstimmen.

Aus diesem Grunde müssen wir auf den Aufbau eines Lamellar-Systems etwas näher eingehen, wobei zunächst einige grundlegende Kenntnisse über Minimalflächen vorausgeschickt werden müssen.

2. Minimalflächen[9]). Unter einer „Minimalfläche" versteht man die Fläche kleinsten Inhalts für eine gegebene Umrandung bzw. für ein gegebenes Volumen.

Es gehört mit zu den schwierigsten Aufgaben der Mathematik, die Minimalfläche für eine gegebene Umrandung bzw. für ein gegebenes Volumen mit Hilfe der Variationsrechnung zu ermitteln.

Der Experimentator ist jedoch in der glücklichen Lage, die rechnerisch schwierigen Probleme in sehr eleganter und einfacher Weise experimentell zu lösen, indem er nur von der Tatsache Gebrauch macht, daß jede flüssige Phasengrenzfläche das Bestreben hat, die unter den gegebenen Bedingungen kleinstmögliche Grenzfläche zu bilden.

Man muß zwei Arten von Minimalflächen unterscheiden:

1. Minimalflächen ohne Nebenbedingungen,
2. Minimalflächen mit Nebenbedingungen (s. Fig. 5).

Befindet sich ein Öltropfen in einer Flüssigkeit von gleichem spez. Gewicht, die sich mit Öl nicht mischt, so ist er der Einwirkung der Gravitation entzogen und er schwebt. Wirken auch sonst keine äußeren Kräfte einseitig auf ihn ein und besitzt der Öltropfen keine anisotrope innere Struktur, so muß sich eine „Minimalfläche ohne Nebenbedingungen" ausbilden und der Öltropfen eine Kugelform annehmen.

Ist jedoch der Tropfen einer anisotropen Kraftwirkung ausgesetzt oder besitzt er in seinem Innern eine anisotrope Struktur, so müssen sich „Minimalflächen mit Nebenbedingungen" ausbilden, wie sie ein größerer Hg-Tropfen auf Glas oder ein fallender Wassertropfen oder ein Flüssigkeitsstrahl aufweist. Ein schwebender mesomorpher Tropfen mit Daueranisotropie müßte ein nichtkugeliges Gebilde liefern.

Das jeder Grenzfläche eigentümliche Bestreben, eine Minimalfläche zu bilden, läßt es verständlich erscheinen, daß eine Lamelle oder ein Faden, dessen Moleküle sich unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung verschieben können, mehr oder weniger schnell eine Minimalfläche mit oder ohne Nebenbedingungen ausbilden muß.

Ein dünner zylindrischer Silberdraht, der durch eine Kondensatorentladung momentan über den Schmelzpunkt erhitzt wird und sich dann schnell unter den Schmelzpunkt abkühlt, zeigt hinterher ein perlschnurartiges Aussehen: die zylindrische Fadenform des geschmolzenen Silbers ist völlig instabil. Die Schmelze sucht eine Minimalfläche zu bilden und die Kugelform zu erreichen. Bei genügend schneller Abkühlung gelingt ihr jedoch nur die Bildung einer „Perlschnur".

Ähnliche Perlschnüre und Tropfenbildungen beobachtet man bei dem an einem Spinnfaden adhärierenden flüssigen Klebmittel, an benetzten Fernsprechleitungen, an einem Wasserstrahl und auch bei mikroskopischen Kristallfäden von NH_4-Stearat, die sich aus schwach sauerer Lösung ausscheiden.

Auch bei kardinoid-ultramikroskopischen Untersuchungen wurden perlschnurartige Fäden in Na-Oleat-Gelen beobachtet.

Auf diese Erscheinung werden wir später noch zurückkommen.

3. Seifenlamellen als Minimalflächen[10]), s. Fig. 6. Die „Kettenlinie" zwischen den Fixpunkten A u. B ist die Kurve von gegebener Länge, deren Schwerpunkt möglichst tief liegt. Durch Rotation um die x-Achse entsteht aus der Kettenlinie das „Katenoid". Es läßt sich mathematisch beweisen, daß dieser Rotationskörper die kleinste Oberfläche von allen Rotationskörpern besitzt, die durch Rotation aller möglichen Verbindungslinien zwischen A und B entstehen können.

Der mathematische Beweis ist sehr schwierig und zeitraubend. Der experimentelle Beweis ist

[9]) Vgl. E. Lamarle, Nouv. Mém. d. l'Acad. de Bruxelles **35**, 1—104 (1865); **36**, 1—165 (1866), „Sur la stabilité des systèmes liquides en lames minces"; J. Plateau, ibid. **36**, 1—66 (1866), „Les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur"; vgl. auch **16**, **23**, **30**, **31** und **33**. Leider existiert von diesen grundlegenden Arbeiten noch keine deutsche Übersetzung.

[10]) Vgl. C. V. Boys, „Seifenblasen" (Leipzig 1913). A. S. C. Lawrence, „Soap Films" (London 1929).

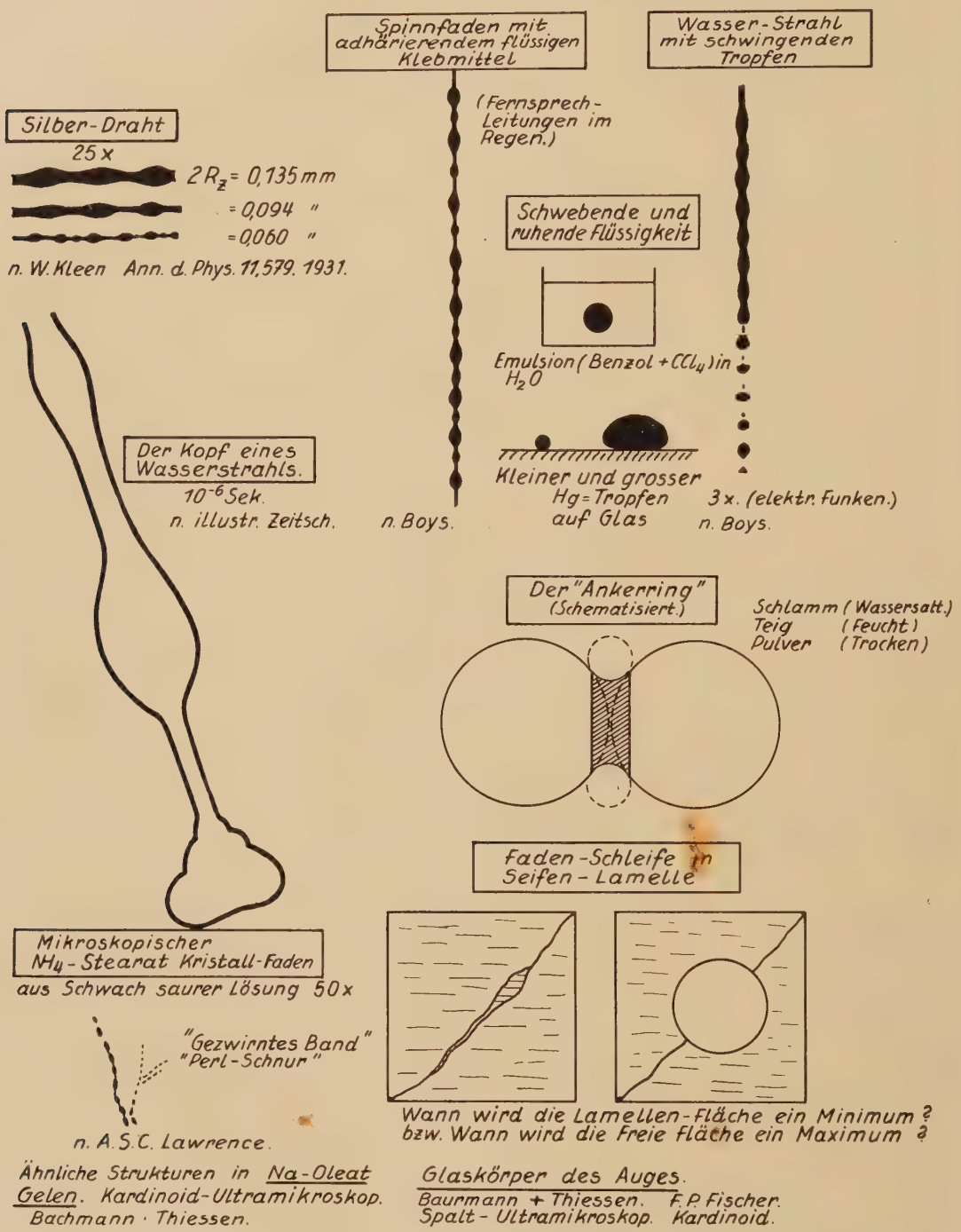
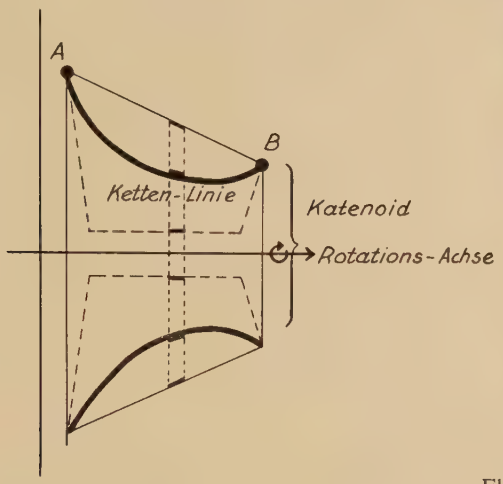
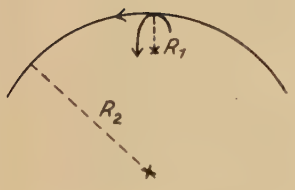


Fig. 5. Minimalflächen mit und ohne Nebenbedingungen (Gravitation, Struktur usw.).

aber sehr einfach und leicht durchzuführen, wenn man zwischen die beiden kreisförmigen Kopfflächen des Katenoids eine Seifenlamelle ausspannt. Das Streben der Grenzflächenspannung, eine Minimalfläche zu bilden, führt notwendig zur Ausbildung des Katenoids.



5× M. F. 9 cm.

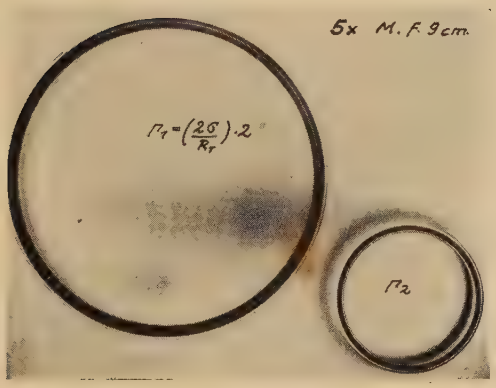


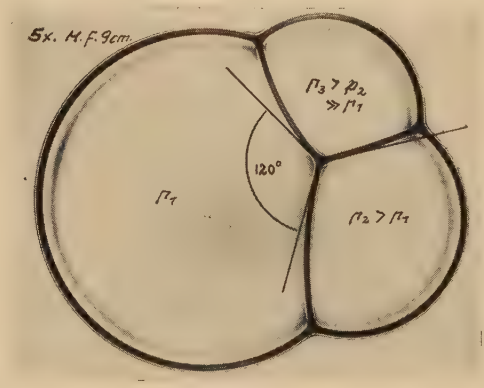
Flächen, für die in jedem Punkt die Summe der reziproken Hauptkrümmungsradien (die stets aufeinander senkrecht stehen) konstant ist, sind Minimalflächen.

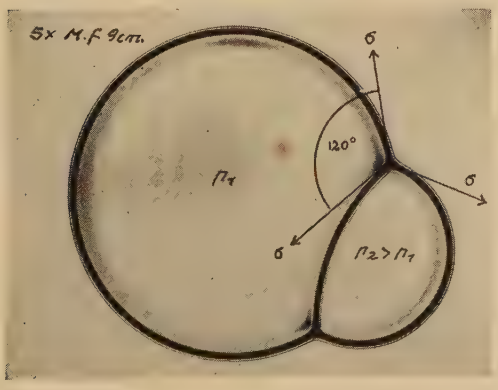
$$\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\text{const.}\quad\left[\begin{matrix}\text{Mittlere}\\ \text{Krümmung}\end{matrix}=\frac{R_2+R_1}{R_1 R_2}=\text{const}\right].$$

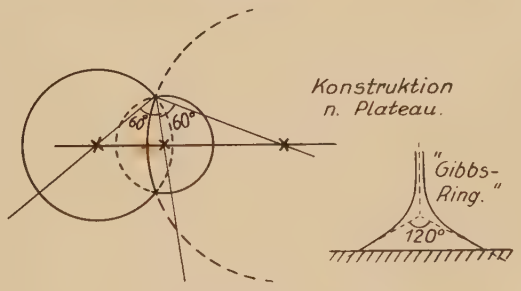
Die Oberflächenspannung sucht stets Minimalflächen zu erzeugen.

$$\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\cdot\sigma=p\ \text{dyn/qcm}.$$









Es schneiden sich stets 3 Lamellen unter einem Winkel von 120°. Die Summe aller Lamellenflächen ist im Gleichgewicht ein Minimum.

Fig. 6. Minimalflächen.

Auf diese Weise lassen sich viele mathematisch schwierigen Minimalflächen-Probleme in experimenteller Weise leicht bewältigen. Daß für ein gegebenes Volumen die Kugeloberfläche die kleinstmögliche Oberfläche ist, weiß jeder aus eigener Erfahrung an Seifenblasen. Der mathematische Beweis ist jedoch sehr umständlich. Allerdings ist der experimentelle Beweis niemals ganz scharf, weil durch das Gewicht der Lamelle, d. h. durch Einwirkung der Gravitation stets eine mehr oder weniger große Verzerrung der mathematischen Minimalfläche stattfindet.

Die mathematische „Minimalfläche ohne Nebenbedingung" ist deshalb bei der experimentellen Beweisführung stets eine „Minimalfläche mit Nebenbedingung". Dieser Unterschied darf nie unberücksichtigt bleiben.

Bringen wir 2 Seifenblasen miteinander in Berührung, so können wir sie oft beträchtlich zusammendrücken und deformieren, bevor sie aneinander haften. Plötzlich findet aber ein Zusammenfließen statt, das jedoch sofort eintritt, wenn wir zwischen die Berührungsstelle der beiden Blasen einen Tropfen der Seifenlösung fließen lassen.

Die gesamte Grenzfläche des zweiblasigen Gebildes muß natürlich wieder ein Minimum sein. Dasselbe gilt für das Zusammenfließen von 3 Seifenblasen usw.

Im Spannungs-Gleichgewicht müssen sich längs einer Kante stets 3 Lamellen unter einem Winkel von 120° schneiden und in jeder Ecke müssen 4 Kanten unter einem Winkel von je 109,47° zusammentreffen.

Ich muß es mir aus Zeitmangel versagen, hier näher auf den Mechanismus der Schaumbildung einzugehen, möchte aber doch auf 3 verschiedene Schaumarten hinweisen, die wir als Kugel-, Waben- und Polyederschaum bezeichnen.

Der Kugelschaum (Fig. 7a) ist eine nicht zusammenhängende Lagerung kugelförmiger Blasen oder Tröpfchen. Komprimiert man diesen Kugelschaum, ohne daß ein Zusammenfließen der Einzelkugeln stattfindet, so bildet sich ein Wabenschaum (Fig. 7b) aus, der schließlich im Moment des Zusammenfließens in den zusammenhängenden Polyederschaum (Fig. 7c) übergeht.

Die Fig. 8 zeigt das Aussehen eines trocknen Polyederschaums.

Denken wir uns nun die Blasen statt mit Luft mit einer Flüssigkeit gefüllt, die mit Wasser nicht mischbar ist, so resultiert ein Schaum aus Tröpfchen, wie er z. B. von H. Wagner[11]) bei der Her-

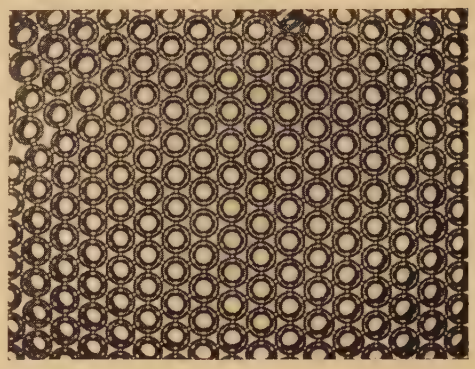


Fig. 7a. Kugel-Schaum. 4×

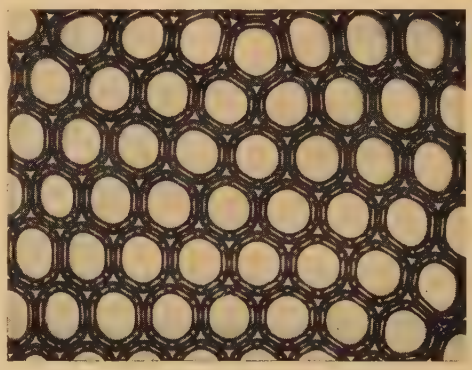


Fig. 7b. Waben-Schaum. 7×

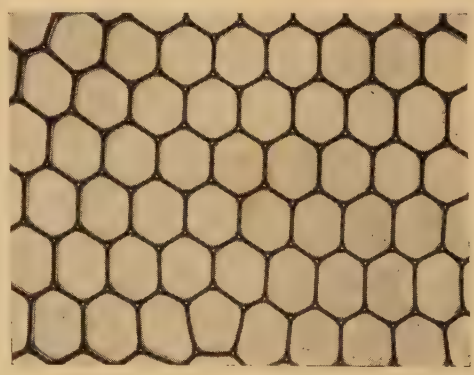


Fig. 7c. Polyeder-Schaum. 7×

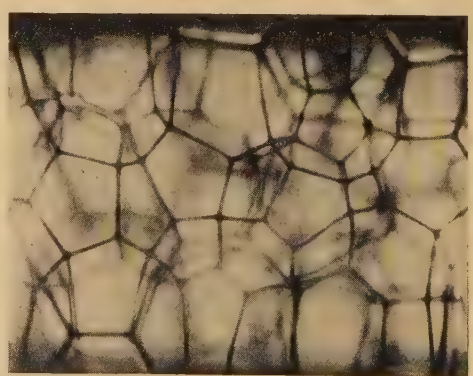


Fig. 8. Trockner Polyeder-Schaum. 7×

[11]) H. Wagner und G. Fischer, Kolloid-Z. **77**, 12 (1936), „Filmbildung aus Emulsionen".

stellung von Filmen aus Emulsionen von Öl und Wasser beobachtet wurde.

Stellt man unter Verwendung von Leinöl und eines 10proz. Kasein-Hydrosols Emulsionen her, und streicht man mit diesen Emulsionen eine Glasfläche an, so hinterbleibt nach der Verdunstung des Wassers ein trockner Anstrichfilm, in dem man unter dem Mikroskop eine Wabenstruktur feststellen kann, die je nach dem Leinölgehalt mehr oder weniger gut ausgebildet ist.

Die Öl-in-Wasser-Emulsionen geben einen Schaum, dessen Blasen mit Öl und die Wasser-in-Öl-Emulsionen geben einen Schaum, dessen Blasen mit Wasser gefüllt sind. Im ersteren Fall besteht die Wandsubstanz aus Kasein, im letzteren Fall aus Leinöl.

4. Der Polyederschaum als Kapillarsystem (Fig. 9a und b). Durch mikroskopische

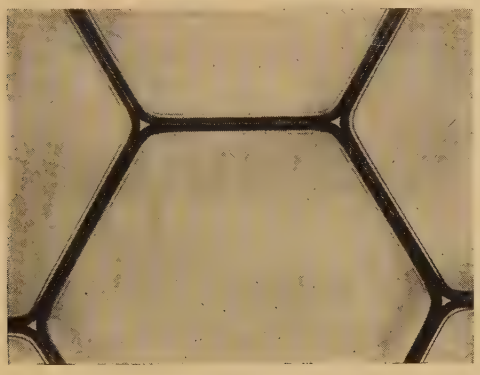


Fig. 9a. 13 ×.

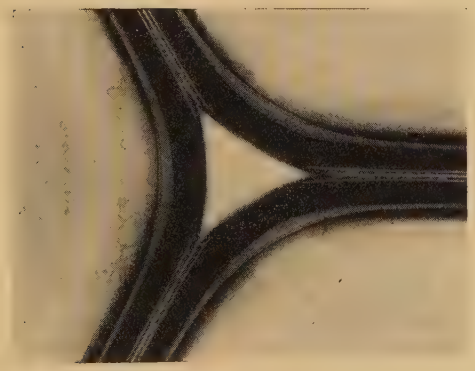


Fig. 9b. 80 ×.
Polyeder-Schaum als Kapillarsystem.

Beobachtungen und auch durch Strömungs- und Dialyseversuche läßt sich leicht nachweisen, daß die Wandsubstanz eines jeden Polyederschaumes ein recht interessantes zusammenhängendes Kapillarsystem aus sehr elastischen Wänden darstellt.

5. Die von Bütschli (1898) ausgeführten sorgfältigen „Untersuchungen über Strukturen" sind eine Fundgrube für derartige Wabenstrukturen, die noch bei weitem nicht ausgeschöpft ist.

G. Quincke (1906—1912) schießt jedoch weit über das Ziel heraus, wenn er behauptet, daß Metallschmelzen als flüssige und alle Kristalle als feste Gallerten aufzufassen sind und wenn er für Eis, Eisen und Eiweiß eine Schaumstruktur postuliert.

Quincke glaubt, daß es für die Ausbildung eines Schaumes genügt, wenn zwischen 2 Flüssigkeiten eine Grenzflächenspannung vorhanden ist. Das ist keineswegs der Fall. Es muß auch noch die Ausbildung eines stabilen Doppelfilms gewährleistet sein.

Die Wabenstrukturen, die auf Diffusionshöfe zurückzuführen sind, die sich um symmetrische verteilte Reaktionszentren ausbreiten (z. B. Chromatgelatine mit symmetrisch verteilten $AgNO_3$-Tropfen) haben natürlich mit der Struktur eines Polyederschaums nichts gemein.

Dasselbe gilt auch für die Wabenstrukturen, die auf Grund Benárd'scher Wirbel entstehen.

Besonders muß man sich hüten, bei mikroskopischen Beobachtungen nicht das Opfer einer optischen Täuschung zu werden, da sich die Beugungsringe um symmetrisch verteilte Objekte oft zu einer regelmäßigen Wabenstruktur zusammensetzen.

Ein Kunstschwamm aus Gummi oder Viskose hat mit einem Schaum nichts zu tun. Es handelt sich um ein System aus in sich zusammenhängenden blasenförmigen Kapillarräumen innerhalb einer elastischen Wandsubstanz, die sich durch Kompression entleeren und durch Expansion vollsaugen.

Bimsstein, Kunstkorke und verschiedene andere leichte Massen (Leichtbeton) werden oft als feste Schäume bezeichnet, sie sind aber in den meisten Fällen richtiger als erstarrte Blasensuspensionen zu beschreiben, die im flüssigen Zustand aufrahmen und unter Blasenzerfall „brechen" würden.

C. Das Gelgerüst als zusammenhängendes Fibrillar-System[12]).

Bekannte mikro- oder makroskopische Beispiele für ein zusammenhängendes Fibrillar-System sind:

[12]) Vgl. auch A. Frey-Wyssling, Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **47**, 1 (1930), „Mikroskopische Technik der Micellaruntersuchung von Zellmembranen", Kolloid-Z. **85**, 148 (1938), „Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus".

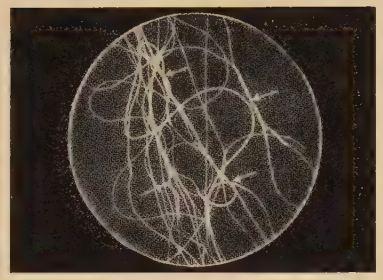
Natur-Schwamm 100mal

Gerüst-Eiweiß. Spongin

Maschenweite ~ 0,1 mm

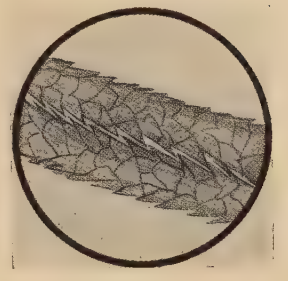
nach E. Hubert, Kolloid-Z. **57**, 253 (1931)

Verfilztes Wollgarn



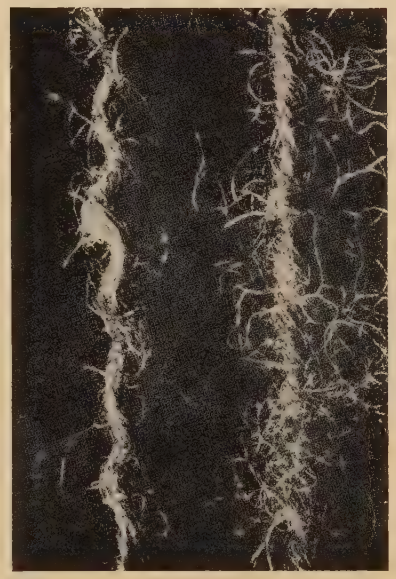
H. Reumuth, Melliands Textilber. (1933)

Verhakung der Wollschuppen

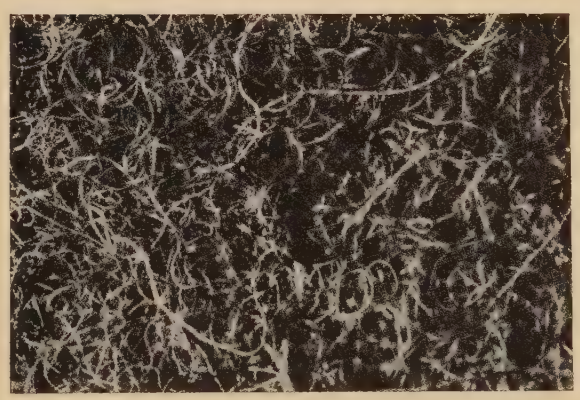


O. N. Witt

Rohware eines Wolltuches
Luftdurchlässigkeit = 225 Liter/min 100 qcm 1 cm H_2O



Schußgarn
Vor der Walke Nach der Walke
R. Brauckmeyer 1935



Sauer gewalktes Wolltuch. Bildung einer Filzdecke
Luftdurchlässigkeit = 27 Liter/min 100 qcm 1 cm H_2O

Beim Walken in feuchter Wärme wandern die Wollhaare mit dem Wurzelende voran und verschlingen sich. Die Wollschuppen verhindern die Rückwanderung.

a) das Spongingerüst des gewachsenen Naturschwamms,
b) das künstlich verfilzte Wollgarn,
c) der Wattebausch.

Verwachsung, Verklebung, Verhakung, Verschlingung und Verknotung sind hier die Ursachen des Fadenzusammenhanges (Fig. 10).

Für die uns interessierenden ultramikroskopischen Fibrillar-Systeme kommen folgende fibrillare Gerüstelemente in Frage:

1. Fadenförmige chemische Makromoleküle[13])
= monomolekulare Hauptvalenzketten oder chemische Monoketten.
Gestreckt oder geknäuelt.
Verzweigt oder unverzweigt.

2. Fadenförmige physikalische Makromoleküle[13])
= monomolekulare Polarketten.
= physikalische Monoketten aus polaren Mikro- oder Makromolekülen.
Polare Moleküle = Dipole. Multipole. Ionen. Zwitterionen.
Gestreckt oder geknäuelt.
Verzweigt oder unverzweigt.

3. Amorph-kristalline Fäden
= Micel[14])
= ultramikroskopisches Bündel aus verschieden langen Monoketten mit geordneten und ungeordneten Bereichen, oder
ultramikroskopischer Mischkristall aus verschieden langen Monoketten mit Baufehlern (amorphe Bereiche, Lockerstellen, Fehlstellen).

a) Hauptvalenzketten-Micel
= gebündelte chemische Monoketten,

b) Polarketten-Micel
= gebündelte physikalische Monoketten.

(NB. „Mizelle“[14]) = Kolloid-Elektrolyt, ohne Voraussetzungen über Masse, Form, Aufbau und Raumerfüllung.
„Mizell-Ion“ = Kolloid-Anion oder Kolloid-Kation.
„Intermizellare Flüssigkeit“ = Ultrafiltrat oder zwischenkolloide Flüssigkeit.)

Fig. 10. Zusammenhängende Fibrillarsysteme.
Spontane Einringelung der Wollhaare durch Alkalibehandlung
H. Reumuth

[13]) H. Staudinger, J. prakt. Chem. N. F. **156**, 11 (1940), „Über den Molekülbegriff in der niedermolekularen und makromolekularen Chemie“.
[14]) P. A. Thiessen und R. Spychalski, Z. physik. Chem. Abt. A **159**, 435 (1931), „Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen“.
[15]) J. Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939), „Die Mizellenarten wässeriger Seifenlösungen“; K. Hess und J. Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937); H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **27**, 593 (1939).

4. Kristalline Fäden (3-dimensional geordnet).

5. Mesomorphe Fäden.
a) 2-dimensional geordnet = smektisch,
b) 1-dimensional geordnet = nematisch.

6. Amorphe Fäden (0-dimensional geordnet).
a) gelartig,
b) glasartig,
c) harzartig,
d) kautschukartig,
e) resitartig.

Die Kräfte, die an den Haftpunkten den Zusammenhalt der Fäden bewirken, können — von den mechanischen Verschlingungen, Verhakungen und Verknotungen abgesehen — von derselben Natur sein, wie sie uns auch sonst in der Chemie begegnen:

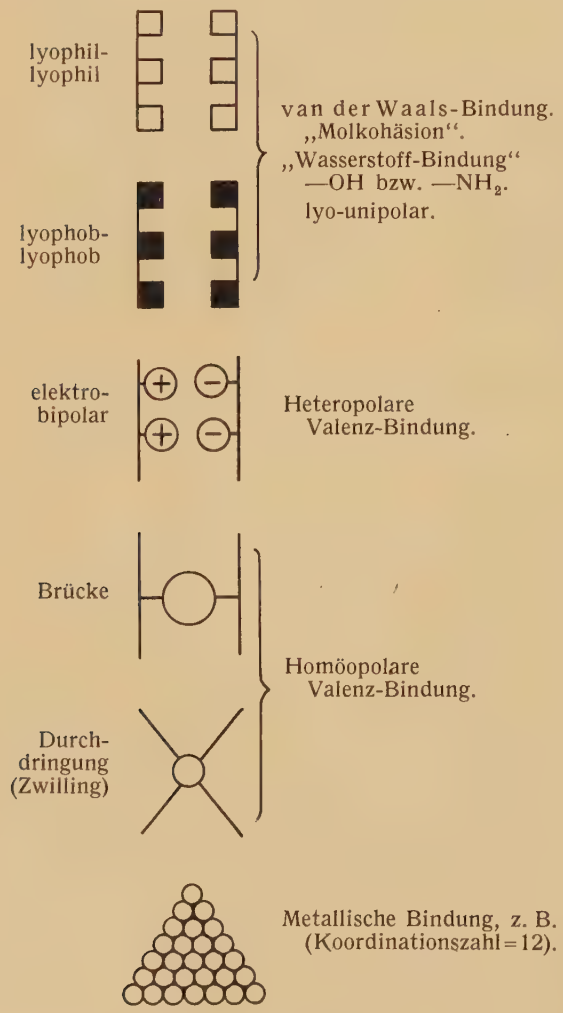


Fig. 11. Haftpunkte.

a) van der Waals'sche Bindung. Molkohäsion. Wasserstoffbindung (—OH, —NH_2);
b) heteropolare Valenzbindung;
c) homöopolare Valenzbindung (Brücke, Durchdringung, Zwillingsbildung);
d) metallische Bindung.

Modellmäßig lassen sich derartige Fibrillarsysteme[7]) durch zylindrische, elliptische oder logarithmische Kugelschrauben darstellen, die an bestimmten, periodisch wiederkehrenden Stellen entweder durch einfache Molkohäsion oder durch eine oder mehrere Brückenkugeln pro Schraubengang oder durch einfache oder mehrfache Durchdringung miteinander verbunden sind (Fig. 12a und b).

Die Raumerfüllung derartiger Schraubenbündel oder Schraubengitter läßt sich in relativ einfacherWeise durch die Zähligkeit der Schraube, durch ihren Steigungswinkel und durch ihre Koordinationszahl ausdrücken.

Es ist leicht einzusehen, daß man mit derartigen Kugelschrauben jede beliebig kleine Raumerfüllung verwirklichen kann, wenn man nur die Zähligkeit der Schraube genügend groß und die Gesamtzahl der Haftpunkte, d. h. die Zahl derjenigen Kugeln, deren Koordinationszahl größer als 2 ist — genügend klein macht.

Man kann aber auch noch anders vorgehen und den Raum durch Polyeder aufteilen, deren Kanten durch gleichgroße Bausteine besetzt sind.

Beispiel:

Nehmen wir an in 1 ccm einer 1 mol. Lösung befinden sich würfelförmige Bausteine von der Kantenlänge $d_0 = 10^{-8}$ cm. Ihre Zahl beträgt dann $6{,}06 \cdot 10^{20}$.

Diese Bausteine sollen sich nun so anordnen, daß sie die Kanten gleichgroßer Hexaeder besetzen, die den Raum lückenlos aufteilen.

Das Elementar-Hexaeder besitzt dann eine Kantenlänge von $a_0 = 7 \cdot 10^{-7}$ cm, und es beansprucht für die gesamte Kantenbesetzung 208 Bausteine. Die Raumerfüllung dieses Fibrillarsystems würde dann $S = 6{,}06 \cdot 10^{-4}$ betragen.

Lassen wir die $6{,}06 \cdot 10^{20}$ Bausteine erst auf Würfel von der Kantenlänge $d = 10^{-7}$, 10^{-6} und 10^{-5} cm heranwachsen, bevor sie die Kanten des Elementarwürfels besetzen, so bleibt natürlich die Raumerfüllung konstant, aber die Maschenweite des Fibrillarsystems, d. h. die Kantenlänge des Elementarwürfels wächst dann ebenfalls um eine, zwei und drei Zehnerpotenzen.

Auf diese Weise kann man modellmäßig ebenfalls beliebig kleine Raumerfüllungen von Fibrillarsystemen verwirklichen.

Wendet man diese Rechnung auf die bekannten v. Weimarn'schen $BaSO_4$-Gele an, die durch Vermischung der zwei molaren Lösungen von Ba-Azetat und $MnSO_4$ entstehen, und setzt man die Würfelkante eines $BaSO_4$-Teilchens $d_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, so findet man:

für die Kantenlänge des Elementarwürfels
$a_0 = 1{,}93 \cdot 10^{-7}$ cm,
für die Zahl der Bausteine pro Elementarwürfel
$z_0 = 8{,}58$,
für die Raumerfüllung $S = 0{,}149$.

Diese hohe Volumkonzentration der Bausteine ist nahezu dreimal größer als die der dünnsten Kugelpackung. Berücksichtigt man noch die geringe Festigkeit und Beständigkeit dieser Gele, so erscheint es gerechtfertigt, sie unter die korpuskular kohärenten Systeme der Teige und teigähnlichen Gebilde einzureihen.

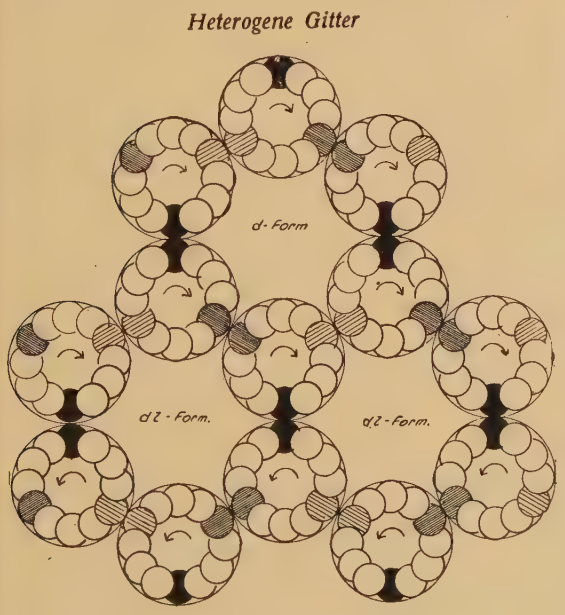
Ähnliche Überlegungen sind schon von E. Hatschek[16]) ausgeführt worden, ohne sie jedoch quantitativ zu formulieren.

E. Hatschek schreibt:

„Was die Polyederform selbst betrifft, so ist es wohl im Hinblick auf die Isotropie der Gele nur zulässig, solche Polyeder anzunehmen, bei welchen alle Flächen und Kanten gleich sind und welche den Raum vollständig ausfüllen können. Es sind daher nur drei möglich: der Würfel, das Rhombendodekaeder und — was häufig außer acht gelassen wird — alle Rhomboeder.

Ein raumerfüllendes Rhomboedernetz kann man sich ja durch Verzerrung eines Würfelnetzes nach einer Raumdiagonale entstanden denken, wobei alle Kanten ihre gleiche Länge beibehalten. Ein solches Rhomboedernetz ist durch einen Winkel im Rhombus vollständig bestimmt ...

Welche Bedingung muß erfüllt sein, damit Prismen einer kristallinischen Substanz sich nach den Kanten eines der genannten Polyedernetze zu einer zusammenhängenden Struktur anordnen können?



$z = 12$; $= 4{,}3$
Koord.-Z. d. Gl.-Zyl. $= 3$
$\vartheta_6 = 60^0$

Fig. 12a. Gitter aus konjugierten Schrauben $\varphi = 0$.

[16]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **11**, 158 (1912), „Die Gele des Kamphoryl-Phenylsemikarbazids, mit einigen Bemerkungen über Gelstruktur".

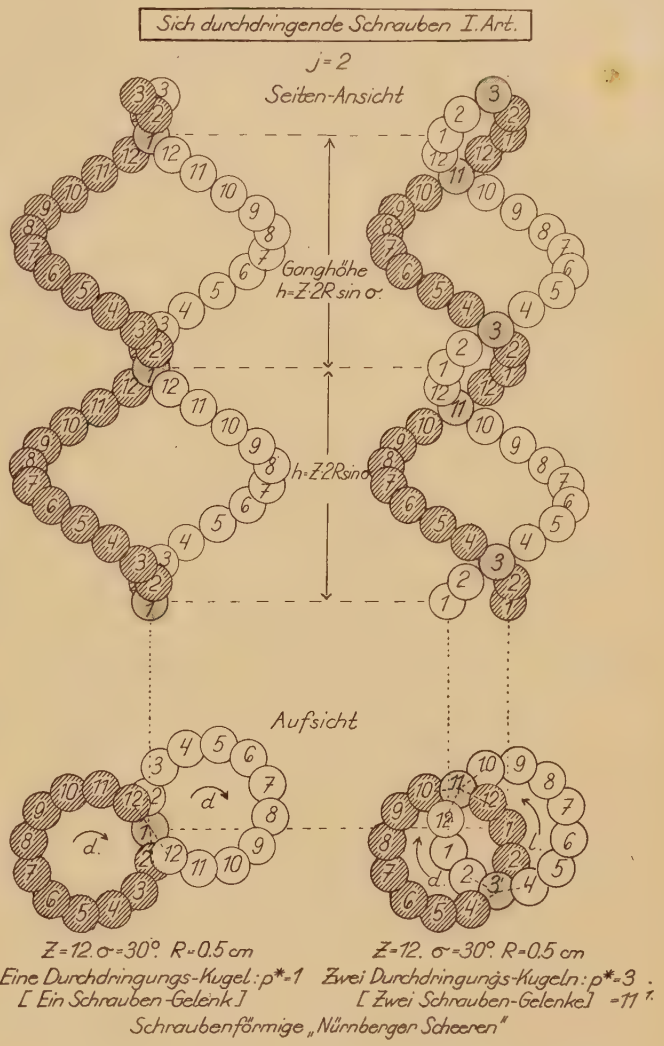


Fig. 12b

Die Antwort scheint mir einfach, daß Zwillingsbildung möglich sein muß, und zwar derart, daß die Achsen der die Zwillinge bildenden Kristalle mit den Kanten des Polyedernetzes zusammenfallen. Die sehr speziellen Fälle des Würfels und des Rhombendodekaeders mögen wohl außer acht gelassen werden, dagegen bietet das Rhomboedernetz einen ziemlich allgemeinen Fall ...

Natürlich sind auch wesentlich kompliziertere Anordnungen denkbar, aber dieselben müssen immer zusammenhängende sein, dürften daher stets auf weitgehender Verzwillingung beruhen.

Daß die Gelbildung bei dem Alkohol-Gel der Kamphoryl-Verbindung wirklich auf eine solche Zwillingsbildung zurückzuführen ist, dafür scheinen gewichtige Beweisgründe zu sprechen. Der Umstand, daß beim Zerfall des Gels schon im mikroskopischen Stadium immer Zwillinge und noch viel kompliziertere Formen auftreten, während dies beim langsamen Auskristallisieren ohne Gelbildung nie der Fall ist, ist bemerkenswert, da ja doch die Umwandlung des Gels in Kristalle bei den weniger konzentrierten

Gelen weit langsamer verläuft, als die Abscheidung direkt aus der Lösung. Dies führt sofort zu der Annahme, daß die Zwillingsformation schon im Gel, d. h. im submikroskopischen Stadium vorgebildet ist. Die Entstehung von Zwillingen bei plötzlicher Abscheidung der festen Phase, die Impfwirkung bzw. das rasche Weiterwachsen von Zwillingen, sind bekannte Tatsachen, die u. a. in einer vor kurzem erschienenen Arbeit von P. Niggli, auf die hier verwiesen sei, sehr ausführlich behandelt sind".

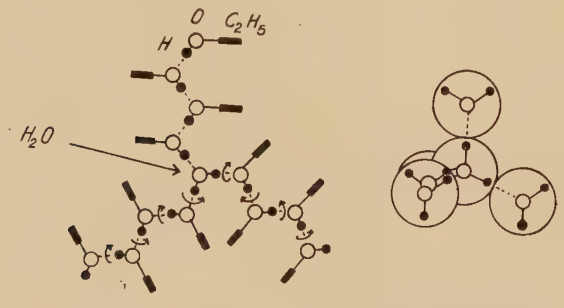
Selbstverständlich lassen sich die am Hexaeder ausgeführten Rechnungen auch auf das Rhomboeder übertragen und durch stärkere Kantenbesetzungen erweitern.

Niggli[17]) betont, daß Zwillinge in bezug auf einfache Kristalle von gleicher Masse stets labil sind. Je länger die Kristallisation dauert, desto seltener ist, nach O. Mügge, die Bildung von Zwillingen.

Die Zwillings- und Drillingsbildung ist zweifellos als eine wichtige Möglichkeit zur Verwirklichung von Haftpunkten (bzw. Vernetzungs- und Verzweigungspunkten) zwischen Fäden sehr zu beachten.

Es besteht aber auch noch die Möglichkeit, daß durch Einbau eines polaren Fremdmoleküls in eine nichtverzweigbare polare Kette von Mikro- oder Makromolekülen (Koordinationszahl = 2) Verzweigungspunkte (Koordinationszahl $\gtrsim$ 3) geschaffen werden können.

Kast und Prietzschk[18]) erklären auf diese Weise den glasigen Charakter des mit 1—2 Proz. Wasser (4 Mol-Proz.) versetzten Äthylalkohols bei tiefen Temperaturen, der im Gegensatz zu dem wasserfreien Alkohol kristallisationsunfähig ist. Bei dem unterkühlten wasserfreien Alkohol liegen unverzweigte Polarketten vor, die durch Einbau eines einzelnen Wassermoleküls eine Verzweigungsstelle mit der Koordinationszahl 3 erhalten. Entsprechend den 4 Molprozenten Wasser kommen dann auf 1 Wassermolekül 3 Alkoholketten mit je 8 Alkoholmolekülen und zwischen je zwei Wassermolekülen liegt eine Kette von 16 Alkoholmolekülen.



Nach W. Kast. Durch eingebautes H_2O verzweigte Polarkette von $C_2H_5 \cdot OH$ (H_2-Bindung). ↷ = freie Drehbarkeit.

Tetraederkoordination der H_2O-Moleküle n. Bernal u. Fowler.

Fig. 13

Auf diese Weise entsteht „eine unregelmäßige, fachwerkähnliche Verknüpfung von Alkoholketten, wie sie auch in den Silikatgläsern angenommen wird".

Werden 2, 3, 4 oder 5 Wassermoleküle entsprechend der Bernal-Fowler'schen Struktur gleichzeitig an einer Stelle in die Alkoholkette eingebaut, so wächst die Koordinationszahl dieser Verzweigungsstelle auf 5, 7, 9 oder 11.

Daß in nichtverzweigbaren Hauptvalenzketten durch den Einbau geeigneter Fremdmoleküle Verzweigungsstellen mit Koordinationszahlen = 3 erzeugt werden können, ist allgemein bekannt (z. B. Styrol und Divinylbenzol nach Staudinger).

Wenn wir auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen über die Minimalwerte der Raumerfüllung in typischen Lyo-Gelen zu dem Schluß kamen, daß diese nur durch ein zusammenhängendes Fibrillarsystem verwirklicht werden können, so wollen wir jetzt sehen, ob und wie die experimentellen Ergebnisse mit dieser allgemein gehaltenen Forderung übereinstimmen.

Die wichtigsten experimentellen Methoden, die zur Aufklärung der Gelstruktur herangezogen wurden, beziehen sich:

1. auf die Ermittlung der Feinstruktur des chemisch definierten Gerüstbausteins durch röntgenographische Untersuchungen;

2. auf Ermittlung der äußeren Form der Gerüstbausteine

a) durch mikroskopische Untersuchungen,

b) durch ultramikroskopische Untersuchungen,

c) durch elektronenmikroskopische Untersuchungen,

d) durch refraktometrische Untersuchungen,

e) durch viskosimetrische Untersuchungen,

f) durch konduktometrische Untersuchungen,

g) durch Feststellung der Extinktionskurven;

3. auf Ermittlung der fertigen Bauform des Gelgerüstes bzw. des Kapillarsystems

a) durch Feststellung der spezifischen Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gase,

b) durch Feststellung des Permeationskoeffizienten für diffundierende Teilchen,

c) durch Feststellung des Dialysepotentials,

[17]) P. Niggli, Kolloid-Z. **10**, 268 (1912), „Kolloidchemie und Zwillingskristalle"; O. Mügge, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **1**, 38 (1911), „Über die Zwillingsbildung der Kristalle"; F. Becke, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **1**, 83 (1911), „Über die Ausbildung der Zwillingskristalle".

[18]) W. Kast und A. Prietzschk, Z. Elektrochem. **47**, 112 (1941), „Die molekulare Struktur des unterkühlten und des glasigen Äthylalkohols".

d) durch Feststellung der Kapillarzahl-Verteilungskurve,

e) durch Feststellung der inneren Oberfläche des Gelgerüstes,

f) durch tensimetrische Untersuchungen.

Es existiert noch keine Gel-Monographie, die auch nur annähernd auf eine umfassende Kennzeichnung des betreffenden Gels durch alle diese Methoden Anspruch erheben könnte.

Für unsere Zwecke genügt es jedoch schon, wenn durch eine dieser Methoden der fibrillare Aufbau des Gels sichergestellt wird.

Unter diesem Gesichtspunkt ist die nachfolgende Übersicht über die typischen Lyo-Gele zusammengestellt.

Tabelle II.

Lyo-Gel	Aufbau	Methode	Autor
Glaskörper des Auges	Fibrillar	Ultramikroskop (Spalt und Kardinoid)	Baurmann und Thiessen F. P. Fischer
Vinyl-Divinyl Polymerisat in Benzol	Hauptvalenzketten, vernetzt	Viskosimetrie. Begrenzte Quellung	Staudinger
SiO_2-Hydrogel	Hauptvalenzketten, vernetzt (?)	Röntgenoskopie von Silikaten	Bragg, Naray-Szabo, Zachariasen
[Unterkühlter Äthyl-Alkohol	Polare Kette	Röntgenoskopie	Kast, Zachariasen, Harvey]
Hydratzellulose	Hauptvalenzketten-Micel	Röntgenoskopie Refraktometrie Dehnung. Quellung	Hermans, Kratky, Frey-Wyssling
Gelatine-Hydrogel	Hauptvalenzketten-Micel	Röntgenoskopie Dehnung. Quellung	Gerngroß, Küntzel
Seifen-Hydrogel	Polarketten-Micel	Röntgenoskopie Ultramikroskopie Refraktometrie Konduktometrie	Zsigmondy u. Bachmann Thiessen, K. Hess Stauff
Pseudo-Isozyanin-Hydrogel	Polarketten-Micel	Extinktion	Scheibe
Cd. Oleat in Ölsäure	Polarketten-Micel	Dielektrische Messungen	Yamakita
V_2O_5-Hydrogel	Mesomorphe Fäden	Refraktometrie	Zocher

Die Übersicht läßt erkennen, daß in den typischen Lyo-Gelen immer ein fibrillarer Aufbau mit Sicherheit festgestellt oder mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist.

Es bleibt nun noch die Frage zu diskutieren, wie man bei der außerordentlichen Größe der inneren Oberfläche der Gerüstsubstanz die Stabilität des Gelgerüstes erklären kann.

Sollte man nicht erwarten, daß beim Aufbau des Gelgerüstes ein Stadium durchlaufen wird, wo unter dem Einfluß der Grenzflächenenergie entweder eine Gleichgewichtsstruktur entsteht, deren gesamte Grenzfläche — wie bei einem Polyederschaum — ein Minimum darstellt oder nach Ausbildung von „Perlschnüren" eine tropfige Entmischung eintritt?

D. Die Stabilität der Teilchenform.

Für die Stabilität der Teilchenform scheinen 3 Einwirkungen von besonderer Wichtigkeit zu sein:

1. die Wirkung der Wärmebewegung,
2. die Wirkung der Lyo- und Elektropolarität,
3. die Wirkung der Grenzflächenspannung.

1. Die Wirkung der Wärmebewegung.

Ein Teilchen, das von keinen äußeren Kräften beeinflußt wird, führt nur diejenigen Formänderungen aus, die es bei seiner Konstitution auf Grund innerer Bewegungsvorgänge ausführen kann.

In Lösung ist dieses Teilchen dem allseitigen Stoß der Solvensmoleküle ausgesetzt. Es wird hier zusätzliche Form- und Lageänderungen erleiden, deren Schwankungen um so größer sein werden, je kleiner es ist.

Bei Makromolekülen werden diese Schwankungserscheinungen deshalb geringer sein als bei Mikromolekülen, so daß die ersteren eine viel größere Form- und Lage-Beständigkeit aufweisen als die letzteren. Wegen dieser Formbeständigkeit muß man erwarten, daß eine gestreckte Fadenform nicht sehr schnell mit einer geknäuelten Fadenform abwechseln kann und umgekehrt.

Schmid und Rommel[19]) stellen z. B. fest, daß durch Ultraschall-Behandlung die Viskosität von Polystyrol stark verkleinert wird. Sie nehmen an, daß dieser Effekt auf eine Zerkleinerung der Moleküle zurückzuführen ist. Das ist durchaus möglich, man könnte aber auch annehmen, daß die Hauptvalenzketten nicht zerreißen, sondern durch die Ultraschallwirkung nur aus einer gestreckten Form in eine geknäuelte übergeführt werden und aus dieser neuen Form nicht in die ursprüngliche zurückfinden.

Entsteht ein „globuläres Protein" durch künstliche Knäuelung eines fibrillären Proteins?

Wegen der großen Lagestabilität eines Makromoleküls (geringe Diffusionsgeschwindigkeit) kann der Aufbau eines Gelgerüstes nur ein langsam verlaufender Vorgang sein, der sich um so langsamer vollendet, je verdünnter die Lösung ist. Die schlagartige Bildung der v. Weimarn'schen $BaSO_4$-Gele ist nicht nur eine Folge der Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes, der hohen Konzentration und der heteropolaren Natur der Reaktionsteilnehmer, sondern auch eine Folge ihrer geringen Größe, d. h. ihrer geringen Lage-Beständigkeit (große Diffusionsgeschwindigkeit).

2. Die Wirkung der Lyo- und Elektro-Polarität.

a) Die Lyo-Polarität. Faßt man den Einfluß der Lyo-Polarität eines elektroneutralen Teilchens auf die Gel-Bildung kurz zusammen, so läßt sich folgendes sagen:

Jede flüssige Lösung ist bestrebt

α) lyophobe Moleküle völlig auszuscheiden,

β) lyo-bipolare Moleküle entweder in einer Grenzfläche orientiert auszuscheiden oder sie zu Doppelmolekülen oder Micelen so zusammenzulagern, daß sie dem Solvens möglichst viele lyophile Gruppen zukehren.

In der Regel wird beides stattfinden.

Allseitig lyophile Moleküle müssen — unter sonst gleichen Bedingungen — in Lösung die größte Stabilität des Dispersitätsgrades und der Teilchenform besitzen.

b) Die Elektro-Polarität. Hinsichtlich der Elektro-Polarität kommt man zu ähnlichen Folgerungen:

In wässeriger Lösung verhalten sich die elektropolaren Gruppen lyophil und in dem meisten organischen Solventien lyophob.

Durch Kombination mit einer lyo-polaren Gruppe kann das Teilchen lyo-bipolar werden oder lyo-unipolar bleiben.

Reine Elektro-Bipolarität begünstigt ebenso wie Lyo-Bipolarität die Aggregation und die Entquellung, während Elektro-Unipolarität wie Lyophilie den Lösungszustand und die Quellung begünstigen.

Der aus elektro-unipolaren Schichten aufgebaute Montmorillonit ist nach U. Hofmann[20]) in Wasser quellbar, während der aus elektro-bipolaren Schichten aufgebaute Kaolinit in Wasser nicht quillt.

[19]) G. Schmid und O. Rommel, Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 97 (1939), „Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall".

[20]) U. Hofmann, Kolloid-Z. **69**, 351 (1934), „Röntgenoskopie lamellardisperser Systeme".

3. Die Wirkung der Grenzflächenspannung.

Die grundlegende Frage lautet: Steht das Gelgerüst unter dem Einfluß einer Grenzflächenspannung oder nicht?

Ist eine Grenzflächenspannung vorhanden, so müssen wir damit rechnen, daß sie unter Ausbildung von Minimalflächen formändernd auf das Gelgerüst einwirken bzw. einer Gerüstbildung überhaupt entgegenwirken wird.

Es kommt also darauf an, diese Grenzflächenspannung nachzuweisen. Bislang ist noch keine Methode beschrieben worden, die diese unmittelbar nachzuweisen bzw. zu messen gestattet. Wir wollen sehen, ob sich die Anwesenheit einer Grenzflächenspannung durch indirekte Wirkungen offenbart?

In diesem Zusammenhang möchte ich einige Beobachtungen hervorheben, die bei der erzwungenen oder spontanen flüssigen Entmischung von Solen in der Literatur beschrieben wurden.

a) Die erzwungene flüssige Entmischung. 1913 veröffentlichte Zsigmondy[21]) einen Aufsatz „Über die Entmischung von Kolloidlösungen nebst einen Beitrag zur Systematik", wo er auf die unterschiedlichen Erscheinungen aufmerksam machte, die sich bei der erzwungenen Entmischung molekular- bzw. kolloid-disperser Lösungen zeigten.

α) Versetzt man ein Gemisch aus
20 ccm Wasser,
30 ccm Alkohol und
10 ccm Äther
mit steigenden Äthermengen, so tritt erst unmittelbar vor Entmischung eine Trübung durch sich ausscheidende Tröpfchen auf. Nach kurzer Zeit trennt sich die wässerige Phase von der ätherischen und es hinterbleiben zwei klare Schichten.

β) Verwendet man aber statt Wasser dieselbe Menge eines As_2S_3-Sols, so bewirkt weiterer Ätherzusatz eine sofort einsetzende Trübung, die sich mit wachsendem Ätherzusatz verstärkt und erst nach der Phasentrennung verschwindet.

Die As_2S_3-Teilchen bilden nach Zsigmondy Kondensationskerne, die Wasser (mit etwas Alkohol + Äther) auf ihrer Oberfläche kondensieren. Die wachsende Äther-Konzentration führt zum Zusammenfließen zu ultramikroskopischen Tröpfchen und zu einer Verstärkung der Trübung.

Schließlich werden die Tropfen so groß, daß Entmischung eintritt:

„Sie fallen als Regen zu Boden, sammeln sich daselbst an und bilden die Bodenschicht. Auf eine Vereinigung der As_2S_3-Teilchen nach Art der bei Elektrolytkoagulation auftretenden, ist diese Erscheinung jedenfalls nicht zurückzuführen."

Versetzt man die untere klare Schicht mit wenig NaCl, so flockt das konzentrierte As_2S_3-Sol aus.

Ähnliche Entmischungen beschreibt Zsigmondy bei Au-, Eisenoxyd-, SiO_2-, SnO_2-, Gummiarabikum- und Gelatine-Solen, die vor ihm schon Beijerinck[22])

[21]) R. Zsigmondy, Kolloid-Z. **13**, 105 (1913).

[22]) M. W. Beijerinck, Kolloid-Z. **7**, 16 (1910), „Über Emulsionsbildung bei Vermischung wässeriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide".

beobachtet hatte und nach ihm von Wo. Ostwald[23]) und Mitarbeitern sowie Bungenberg de Jong[24]) ausführlich untersucht wurden. Für die gegenseitige Entmischung von Biokolloiden hat Bungenberg de Jong die Bezeichnung „Koazervation" und für die dabei auftretende kolloidreiche Phase die Bezeichnung „Koazervat". Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei die Vorstellung Bungenberg de Jong's, daß bei der Koazervation die ursprüngliche „diffuse Solvathülle" eines der beiden Biokolloide in eine „konkrete Solvathülle" übergeht. Das Koazervat repräsentiert demnach ein Sol, dessen Dispersionsmittel aus den zusammengeflossenen Solvathüllen besteht. Von der kolloidarmen Phase ist das Koazervat durch eine Phasengrenze getrennt.

Nach Jonker[25]) ist diese Entmischung ein „Übergang des mikroheterogenen Gleichgewichts in ein makroheterogenes", bei dem sich die Zahl der Freiheiten und der Phasen nicht ändert.

b) Die spontane flüssige Entmischung. Eine spontane flüssige Entmischung beschreibt Zocher[26]) bei der Alterung wässeriger V_2O_5-Sole (1,3—1,9 Proz.).

Das ursprünglich strömungsanisotrope Sol entmischt sich nach einigen Tagen spontan in eine obere isotrope Schicht (Ataktosol) und eine untere Schicht mit Dauer-Anisotropie (Taktosol). Die Tröpfchen, die sich bei der Entmischung ausscheiden und in die untere Schicht absinken, besitzen die Form von flachen Spindeln (Taktoide).

Zwischen der unteren und oberen Schicht ist wieder eine Phasengrenze erkennbar, die allerdings nur eine sehr geringe Spannung zu besitzen scheint, da sie einen „fast horizontalen Eindruck" macht.

Ähnlich wie V_2O_5-Sole verhalten sich die Lösungen vieler anderer Stoffe, die zur Bildung einer Mesophase befähigt sind.

Man versteht unter „Mesophase" einen Aggregatzustand, der zwischen dem kristallinen und dem flüssigen liegt. Nur nichtkugelige Teilchen können diesen mesomorphen Zustand bilden, der durch eine gewisse „Vorordnung" gekennzeichnet ist:

0-dimensional geordnete nichtzusammenhängende Teilchen = Gas,
0-dimensional geordnete zusammenhängende Teilchen = Flüssigkeit,
1-dimensional geordnete zusammenhängende Teilchen = nematische Mesophase.
2-dimensional geordnete zusammenhängende Teilchen = smektische Mesophase.
3-dimensional geordnete zusammenhängende Teilchen = Kristall.

Nach Wo. Ostwald[27]) sind für die mesomorphen Stoffe folgende Eigenschaften charakteristisch:

1. Plastizität bis völlig flüssige Beschaffenheit, die richtungsabhängig sein kann.
2. Mangel oder Labilität scharfer Phasengrenzen. Typische Flüssigkeitsformen.
3. Inhärente optische Anisotropie, die durch äußere Kräfte und Phasengrenzkräfte leicht beeinflußt wird.
4. Die den inneren Zusammenhalt der Mesophase bedingenden Kräfte sind von gleicher oder kleinerer Größenordnung als die Grenzflächenkräfte.

Bei diesen tropfigen Entmischungen kommt man nun nicht um die Tatsache herum, daß in unmittelbarer Nähe der gelösten Teilchen die Zusammensetzung oder die Struktur des Dispersionsmittels eine ganz andere sein muß als in größerer Entfernung, denn diese Nachbarschaftsflüssigkeit ist mit dem eigentlichen Dispersionsmittel nicht unbegrenzt mischbar, sondern sie zeigt unter bestimmten Versuchsbedingungen eine Mischungslücke: die „diffuse Solvathülle" geht dann in eine „konkrete" Solvathülle über, die durch eine Phasengrenzfläche von dem Dispersionsmittel getrennt ist. Die Spannung dieser Grenzfläche wird vermutlich sehr klein sein, aber sie reicht in dem einen Fall aus, den sich ausscheidenden Tröpfchen eine Kugelform aufzuzwingen, während sie bei den mesomorphen Stoffen hierzu nicht ausreicht. Die anisotrope Struktur dieser Tröpfchen kann durch die Grenzflächenspannung nicht in eine isotrope Struktur verwandelt werden, und deshalb bilden sich bei den mesomorphen Tröpfchen Minimalflächen mit Nebenbedingungen, die bei dem V_2O_5-Sol das Aussehen von flachen Spindeln haben.

In der Form des Tröpfchens spiegelt sich so seine innere Struktur wieder, die je nach der Größe der Grenzflächenspannung und der Festigkeit der Struktur mehr oder weniger von der ursprünglichen Struktur abweichen kann.

(Vielleicht kann man unter diesen Einschränkungen die Form des Tröpfchens mit dem Ellipsoid der Brechnungsindizes identifizieren.)

Wenn man nun dem allseitig lyophilen gelösten Makromolekül selbst keine Grenzflächenspannung zuschreiben will, so muß bei der Entmischung die ihm als Schicht oder als Film anhaftende Nachbarschaftsflüssigkeit doch eine Grenzflächenspannung gegen die übrige Flüssigkeit aufweisen. Da diese Spannung stets eine Minimalfläche zu bilden bestrebt ist, so kann hierdurch auch die Form des umhüllten Teilchens beeinflußt werden.

Bei lyo-bipolaren oder lyo-polar-differenzierten Teilchen sind dann — wegen der unsymmetrischen Zusammensetzung oder Struktur der Nachbarschaftsflüssigkeit — lokale Unterschiede in der Grenzflächenspannung zu erwarten, die möglicherweise durch Aggregationen oder Formänderungen ausgeglichen werden.

Bislang sind aus meßtechnischen Gründen an den sich ausscheidenden Tröpfchen noch keine Grenzflächenspannungen gemessen worden, da aber die Grenzflächenspannung zwischen den entmischten Phasen mit dieser identisch sein muß, so stehen hier keine meßtechnischen Schwierigkeiten entgegen, sofern die Absolutwerte nicht Bruchteile von 1 Dyn/cm betragen.

---

[23]) Wo. Ostwald und R. Köhler, Kolloid-Z. **43**, 131, 151 (1927); Wo. Ostwald und R.H. Hertel, ibid. **47**, 258, 357 (1929); Wo. Ostwald und H. Erbring, Kolloid-Beih. **31**, 291 (1930); Wo. Ostwald, Z. Elektroch. **41**, 413 (1935); siehe auch H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 198 (1935).

[24]) H. G. Bungenberg de Jong und H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **50**, 39 (1930).

[25]) W. P. A. Jonker, Kolloid-Z. **8**, 15 (1911), „Kolloidchemie und Phasenlehre"; vgl. auch Wo. Ostwald[23]).

[26]) H. Zocher und K. Jakobsohn, Kolloid-Beih. **28**, 167 (1929), „Über Taktosole"; Kolloid-Z. **41**, 220 (1927), „Über freiwillige Struktur-Bildung im V_2O_5-Sol".

[27]) Wo. Ostwald, Z. Kristallogr. **79**, 222 (1931). „Über mesomorphe und kolloide Systeme".

Wenn diese Folgerungen aus der Theorie der flüssigen Entmischung richtig sind, so muß die Grenzflächenspannung der Nachbarschaftsflüssigkeit naturgemäß auch für die Stabilität des Gelgerüstes von Bedeutung sein, und es fragt sich, ob nicht die Erscheinungen der Synärese, der Perlschnur-Bildung an Polarketten-Micelen der amorphen Bezirke an Hauptvalenzketten-Micelen und des kugeligen Zerfalls der Fäden im toten Glaskörper des Auges mit der freien Energie dieser Grenzfläche in Zusammenhang stehen, die unter Ausbildung von Minimalflächen einem Minimum zustrebt?

E. Zusammenfassung.

Die letzte Fig. 14 soll noch einmal die wichtigsten Eigenschaften der gelartigen Gebilde in einem allgemeineren Rahmen kurz zusammenfassen.

Von links nach rechts nimmt die spezifische Oberfläche der zusammenhängenden Systeme von $Os = 2/d$ (Lamellar-Systeme) über $Os = 4/d$ (Fibrillar-Systeme) auf $Os = 6/d$ (Korpuskular-Systeme) zu.

Die Richtung von oben nach unten kennzeichnet für verschiedene Vorgänge, z. B.

für das Zusammenfließen und Zusammendrücken kugeliger Blasen und Tropfen,

für die Austrocknung,

für die Kristallbildung,

für die Entmischung,

den Ausgangszustand, einen Zwischenzustand und den Endzustand.

1. Die zusammenhängenden Lamellar-Systeme.

Typische Vertreter sind die gelartigen Polyederschäume aus Blasen und Tropfen. Die Grenzflächenspannung strebt zur Ausbildung von Minimalflächen. Im Gleichgewicht ist für den Polyederschaum die Summe der Grenzflächen ein Minimum. Dieses ist erreicht, wenn längs einer Polyederkante stets 3 Lamellen (120°) und in jeder Polyederecke stets 4 Kanten (109,47°) zusammentreffen. Im Kugel- und Wabenschaum sind die Lamellen noch nicht zusammengeflossen. Jede Kugel und Wabe besitzt noch ihre eigene Grenzflächenspannung.

Das Kapillarsystem des Polyederschaums hängt in sich zusammen. Die flüssige Füllsubstanz zwischen den dehnbaren Wänden fließt unter ihrem eigenen Gewicht heraus und führt zur Austrocknung des Schaums.

Zur Bildung eines stabilen Polyederschaums sind besonders lyo-bipolare Mikromoleküle mit ausreichender Molkohäsion befähigt.

Die Raumerfüllung der Wandsubstanz kann beliebig klein werden, sie wird aber bei gleicher Lamellendicke um so kleiner, je größer das Polyeder ist.

2. Die zusammenhängenden Fibrillar-Systeme.

Typische Vertreter sind die Lyo-Gele, deren Gerüst sich aus verknüpften Monoketten, Micelen oder Fäden aufbaut.

Die Raumerfüllung der Gerüstsubstanz kann beliebig klein sein. Sie wird um so kleiner, je mehr die Koordinationszahl 2 zahlenmäßig alle größeren Koordinationszahlen überwiegt, d. h. je seltener die Haft- und Berührungspunkte der Fäden untereinander werden.

Das Kapillarsystem der Lyo-Gele hängt in sich zusammen. Bei der Austrocknung der Lyo-Gele bilden sich Flüssigkeitsmenisken, deren Kapillarkräfte eine Volumschrumpfung bedingen.

Erfolgt die Austrocknung im überkritischen Gebiet, so verschwinden diese Kapillarkräfte infolge der Identität von Flüssigkeit und Gas. Auf diese Weise wird die Volumschrumpfung vermieden, und es hinterbleibt das trockene, im Lyo-Gel vorliegende Gelgerüst, das als Aero-Gel bezeichnet wird.

Findet die Austrocknung des Lyo-Gels unter normalen Verhältnissen statt (an der Luft oder im Vakuum), so kann die Volumschrumpfung von einem bestimmten Austrocknungsgrad ab kleiner werden, als dem abgegebenen Flüssigkeitsvolumen entspricht.

Von diesem Austrocknungsgrad ab muß das vorher homogene Lyo-Gel durch Bildung von Hohlräumen heterogen werden, was bei einem klaren Lyo-Gel durch ein plötzliches Opakwerden deutlich in Erscheinung tritt.

Das forminstabile Lyo-Gel wird jetzt mehr oder weniger schnell formstabil und geht bei völliger Austrocknung in ein Xero-Gel oder Trocken-Gel über. Verwandelt sich das Xero-Gel unter Flüssigkeitsaufnahme wieder in ein Lyo-Gel bzw. Lyo-Sol (begrenzte bzw. unbegrenzte Quellung), so handelt es sich um ein „Reversibles Xero-Gel", bewirkt die Flüssigkeitsbehandlung jedoch nur eine Füllung des im formstabilen Xero-Gel vorhandenen Kapillarsystems, so liegt ein „Irreversibles Xero-Gel" vor.

Ein Aero-Gel ist niemals mit einem Xero-Gel identisch, denn das erstere würde bei Behandlung mit einer Flüssigkeit sofort durch Kapillarkräfte zerstört werden. Es läßt sich nur beim kritischen Punkt wieder mit einer Flüssigkeit füllen.

Es erscheint zweckmäßig, das Existenzgebiet der „Lyo-Gele" nur auf die homogenen Gele zu beschränken und das Gebiet der heterogenen Gele, das vom Umschlagspunkt bis zum Flüssigkeitsgehalt = 0 reicht, als das Existenzgebiet der „Irreversiblen Xero-Gele" zu bezeichnen, die entweder „flüssigkeits-

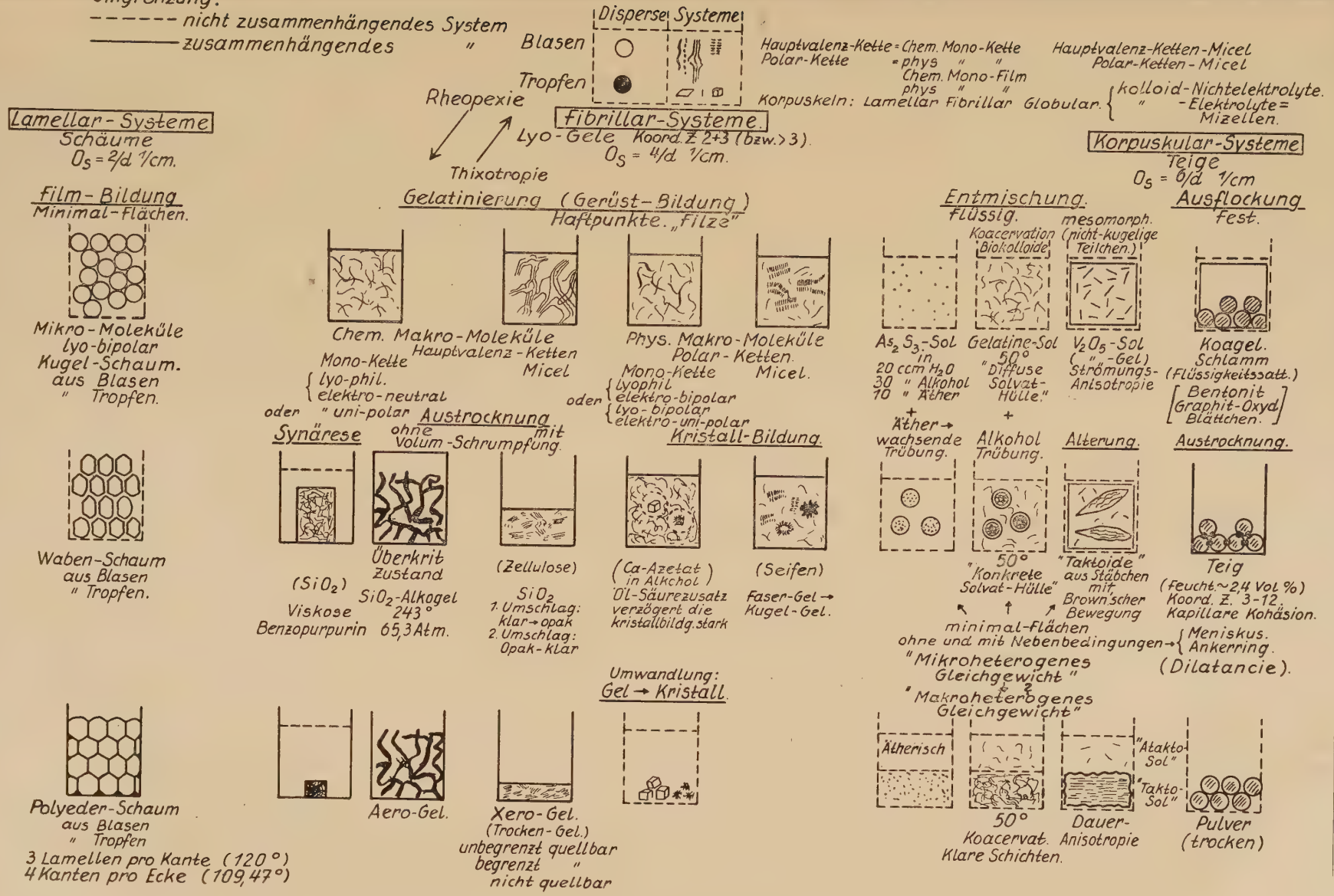


Fig. 14. Gel-artig zusammenhängende Systeme.

satt" oder „feucht" oder „trocken" sein können. Ein „Reversibles Xero-Gel" kann nur „trocken" sein.

Diese Bezeichnungsweise ist sicherlich nicht sehr glücklich, aber vielleicht regt sie zu einer treffenderen Nomenklatur an.

Erfolgt die Volumschrumpfung des Lyo-Gels durch spontane Flüssigkeitsabgabe, so zeigt das Lyo-Gel „Synärese", deren tiefere Ursache noch nicht geklärt ist.

Handelt es sich bei der Gelatinierung eines Lyo-Sols um einen Zwischenzustand, der bei der spontanen oder erzwungenen Entmischung des Lyo-Sols mehr oder weniger schnell durchlaufen wird, so überrascht es nicht, wenn diese Entmischung unter völliger oder teilweiser Zerstörung des Gelgerüstes weiter verläuft und zu einer Ausscheidung von Kristallen, Tröpfchen oder Flocken führt.

Zur Kristallbildung sind nur die aus Mikromolekülen aufgebauten Lyo-Gele befähigt. Durch einen geringen Ölsäure-Zusatz kann die Beständigkeit eines Ca-Azetat-Alko-Gels erstaunlich stark vergrößert werden.

Im Gegensatz zur kristallinen kann die flüssige und flockige Entmischung auch bei Lyo-Gelen auftreten, die sich aus Makromolekülen aufbauen.

3. Die zusammenhängenden Korpuskular-Systeme.

Typische Vertreter sind die gelartigen Teige und Pasten.

Setzen wir gleichgroße kugelförmige Korpuskeln voraus, so können wir Kugelgerüste aufbauen, in denen jede Kugel von gleichviel Nachbarn berührt wird. Die Zahl dieser Berührungskugeln (Koordinationszahl) kann 3 bis 12 betragen.

Die kleinstmögliche Raumerfüllung derartiger Kugelpackungen, deren Zahlenwert stets von der Größe des Kugelradius unabhängig ist, besitzt sehr wahrscheinlich die von Heesch und Laves aufgefundene 3er Packung mit der Raumerfüllung $S = 0{,}056$ ccm/ccm, während die maximale Raumerfüllung bekanntlich 0,7405 beträgt (12er Packung).

Setzen wir für die Atome eine kugelige Gestalt voraus, so begegnen uns Korpuskular-Systeme von der Raumerfüllung $S = 0{,}7405$ in den Schwermetallen, im Diamant würde sie 0,3401 betragen und in einigen anderen Elementen noch etwas kleiner sein und bei $S = 0{,}2$ herumliegen.

In losen Schüttungen bzw. Einrüttelungen gleichgroßer Kugeln findet man Raumerfüllungen von der Größe $S = 0{,}55$ bzw. $S = 0{,}64$.

Für Sandschüttungen sind ähnliche Werte ($S = 0{,}63$) gemessen worden. Betrachtet man derartige Schüttungen bzw. Sedimente oder Koagulate auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Gefäßes, so besitzen sie bei genügend kleiner Korngröße die Eigenschaften eines „flüssigen" Schlamms. Läßt man nun das Wasser aus den Korn-Zwischenräumen herausfließen, so wird ein Teil des Wassers zwischen den Berührungsstellen der Körner in Form von „Ankerringen" kapillar zurückgehalten. Die Menge des zurückgehaltenen Wassers beträgt etwa 2,4 ccm in 100 ccm der Packung[28]).

Da durch die Kapillarkraft des Ankerringes eine Klebwirkung zwischen den Körnern hervorgerufen wird und die flüssigen Ankerringe frei verschiebbar sind, so erlangt die feuchte Sandmischung plastische Verformbarkeit, und wir erhalten einen Teig bzw. eine Paste.

Natürlich spielen hierbei adhärierende Flüssigkeitsschichten eine um so größere Rolle, je kleiner das Korn und je nichtkugeliger seine Form wird.

Trocknen die durch kapillare Kohäsion zusammengehaltenen Teige völlig aus, so entsteht ein loses Pulver, dessen inhärente Form durch den Böschungswinkel gegeben ist.

Berücksichtigt man noch die einzigartige Bedeutung, die dem Gelzustand der Materie für alle Lebensprozesse im Tier- und Pflanzenreich zukommen muß, so ist die Erforschung der Gele nicht nur eine sehr reizvolle und interessante, sondern auch eine höchst notwendige Aufgabe.

Diskussionsbemerkungen:

Hüttig (Prag): Bei der Besprechung der Kugelpackung wurde angegeben, daß alle Koordinationszahlen von 3 bis 12 möglich sind. Ein Vergleich mit den unter ähnlichen Voraussetzungen abgeleiteten maximalen Koordinationszahlen der Komplexchemie ist interessant. Hier scheiden gewisse Zahlen, z. B. die maximale Koordinationszahl 5 aus. Es wird ferner auf die Untersuchungen über Raumaufteilung von R. Straubel hingewiesen. (Z. anorg. allg. Chemie um das Jahr 1924).

Manegold (Dresden), Schlußwort: Die Arbeiten von Straubel und Hüttig über die Stereometrie der Koordinationszahl und die Abschirmungskonstante sind mir sehr wohl bekannt. Es fragt sich nur, ob in kristallchemischer Hinsicht — soweit Moleküle und nichtedelgasähnliche Ionen vorliegen — ein weiteres Eindringen in die Stereometrie der Kugelpackungen nicht zu einer Überbeanspruchung derartiger Modellbetrachtungen führt. In der Allgemeinen Kolloidchemie und in der Entwicklungsphysiologie der lebenden Zelle (van Iterson jr.) scheint jedoch die Anwendung ähnlicher Modellbetrachtungen bei weitem nicht erschöpft zu sein.

[28]) E. Manegold und C. Stüber, Kolloid-Z. **64**, 12 (1933), „Kohäsion und Adhäsion in idealen und realen Kugelpackungen".

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, Stuttgart.

Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.

Die Oberflächenenergie von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe.[1])

Von R. Fricke (Stuttgart). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Einteilung:

1. Zur Definition der Bauelemente realer Festkörper und zur Erhöhung des Wärmeinhaltes durch Oberflächenentwicklung 211
2. Die Oberflächenenergie fester Stoffe 213
3. Der Energieinhalt „aktiver Stellen“ 217
4. Die Form der Mikrokristalle 219
5. Gitterstörungen 222
6. Chemische Auswirkungen starker Oberflächenentwicklungen und Gitterstörungen . 222
7. Die Sekundärstruktur 224

Die Gruppe der „aktiven“, d. h. thermodynamisch nicht stabilen Festkörper[2]) verdankt ihre besonderen Eigenschaften, nämlich den erhöhten Wärmeinhalt und die sich daraus ergebenden thermodynamischen Konsequenzen, weiter die erhöhte Reaktionsbereitschaft und die verbesserten katalytischen und Adsorptionsfunktionen großenteils einem Aufbau aus Bauelementen von kolloiden Dimensionen. Darüber hinaus spielen eine wesentliche Rolle verschiedenste Arten von Störungen des normalen Gitterbaues, die „Störstruktur“, welche über die im Idealkristall thermodynamisch zulässigen Störungen (Wagner, Schottky, Seith, Jost) weit hinausgeht, sowie schließlich die Art des Zusammenbaues der Einzelteilchen oder Kristallite zu größeren Aggregaten, die sogenannte „Sekundärstruktur“.

1. Zur Definition der Bauelemente und Grenzflächen realer Festkörper und zur Erhöhung des Wärmeinhaltes durch Oberflächenentwicklung.

Wenn wir zunächst auf die Frage kolloider Dimensionen der Bauelemente des festen Körpers eingehen, so ergibt sich als erstes die Notwendigkeit der Definition des Begriffes Bauelement. Bisher verstand man hierunter meist einfach den Einzelkristall, also im kolloidchemischen Sinne das Primärteilchen. Wir wollen diese Begriffsbestimmung beibehalten, möchten aber nachdrücklich darauf aufmerksam machen, daß die bei Mikrokristallen aus den Verbreiterungen der Röntgeninterferenzen zu erschließenden mittleren kohärenten Bereiche manchmal kleiner sind als die Einzelkristalle. Länger bekannt ist die Unterteilung makroskopischer „Mosaikkristalle“ in die „Mosaikblöckchen“, welch letztere aber eine Größe von wenigen 1000 bis ~100000 Å besitzen[3]). Nach neuesten Arbeiten gibt es entsprechende Unterteilungen aber auch für Kristalle, die kleiner sind, als die sonst für Mosaikblöckchen angenommenen Größenordnungen. So konnte in vergleichenden röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, daß unter dem Elektronenmikroskop sichtbar zu machende Kristallnadeln von ca. 100 Å Dicke und 1000—2000 Å Länge röntgenographisch eine mittlere Größe der kohärenten Bereiche ergaben, welche etwa $45 \times 70 \times 115$ Å entsprach, also wesentlich kleiner war als die Kriställchen[4]). Das Elektronenmikrophotogramm dieses Präparates bringen wir in Fig. 1 (Vergrößerung linear 1 : 16800).

Die betr. γ-FeOOH-Nädelchen waren allerdings nicht frei aus Lösung gewachsen, sondern durch Oxydation aus $Fe(OH)_2$ unter Lösung entstanden. Ob derartige Unterteilungen von Mikrokriställchen in kleinere Kohärenzbereiche auch bei frei aus Lösungs- oder Gasphase entstandenen Präparaten gefunden werden, bleibt abzuwarten. Daß die mit dem Elektronenmikroskop festgestellten Teilchengrößen höher waren als die röntgenographisch gefundenen, wurde auch schon von anderen Autoren festgestellt[5]).

Trotzdem die Frage der Unterteilung von Mikrokristallen in kleinere Kohärenzbereiche für

[1]) 50. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe. 49. Mitteilung: R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder. Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der thermischen Umwandlungsreihe γ-FOOH—γ-Fe_2O_3—α-Fe_2O_3, Z. phys. Chem. Abt. (B), im Druck.

[2]) R. Fricke, Z. angew. Chem. **51**, 863 (1938).

[3]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von H. Ott im Handbuch der Experimentalphysik VII, **2**, 101ff. sowie M. Renninger, Z. Krist. **89**, 344 (1934); weiter auch U. Dehlinger und F. Gisen, Physik. Z. **35**, 862 (1934) und L. Graf, Referat auf der Arbeitstagung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metallforschung, Stuttgart, am 26. 3. 1941.

[4]) R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, loc. cit.

[5]) R. Brill, Z. Elektrochem. **46**, 500 (1940).

Fig. 1

die Probleme der Zugänglichkeit der Oberfläche sowie des Zusammenhanges von Kristalldimensionen und Größe der Oberfläche von ausschlaggebender Bedeutung ist[6]), liegt zur Zeit noch zu wenig Beobachtungsmaterial vor, um im Bereich der Mikrokristalle für praktische Zwecke einen anderen Standpunkt zu rechtfertigen als den der Identität von Kohärenzbereich und Kristallgröße.

Bei dieser Auffassung ergibt sich im Prinzip die Möglichkeit der Bestimmung der Oberfläche eines aktiven Stoffes aus den röntgenographisch bestimmten mittleren Kristallitdimensionen[7]), wobei als Fehlerquelle zunächst einmal die röntgenographisch bislang nicht erfaßbare Verteilungsfunktion der Teilchengrößen bleibt. Bei stärkeren Größenschwankungen der Teilchen muß nämlich die tatsächliche Oberfläche des Präparates größer sein als die aus den mittleren Teilchendimensionen berechnete, weil Schwankungen der Teilchengrößen nach unten die Oberfläche stärker erhöhen, als Schwankungen nach oben sie verkleinern[9]). Zur Illustration bringen wir in Fig. 2 den Zusammenhang zwischen der molekularen Oberfläche von γ-Fe_2O_3 und dessen Kristallitgröße bei Annahme würfelförmiger Kriställchen.

Auf der Figur ist in Richtung der Abszisse die Größe der Primärteilchen im Maßstab der Gitterkonstanten des γ-Fe_2O_3 (8,32 Å) als Einheit und in Richtung der Ordinate die Oberfläche pro Gramm-Molekül γ-Fe_2O_3 in 10^3 qm als Einheit dargestellt. Man erkennt, daß die Oberfläche (da sie mit der Teilchengröße umgekehrt proportional geht) mit abnehmender Teilchengröße um so schneller ansteigt, je geringer die Teilchengröße bereits ist, daß die Oberfläche also auch mit einem Abfall der Teilchengröße stärker wächst, als sie mit einem Anstieg der Teilchengröße abnimmt.

Wenn man von Präparaten mit verschiedenen Teilchengrößen und demnach verschiedener Oberflächenentwicklung Lösungswärmen mißt, so ergibt sich daraus im Prinzip die Gesamtoberflächenenergie u_σ der Substanz, welche mit der freien Oberflächenenergie σ nach der Gibbs-Helmholtz'schen Beziehung zusammenhängt:

$$u_\sigma = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}. \qquad (1)$$

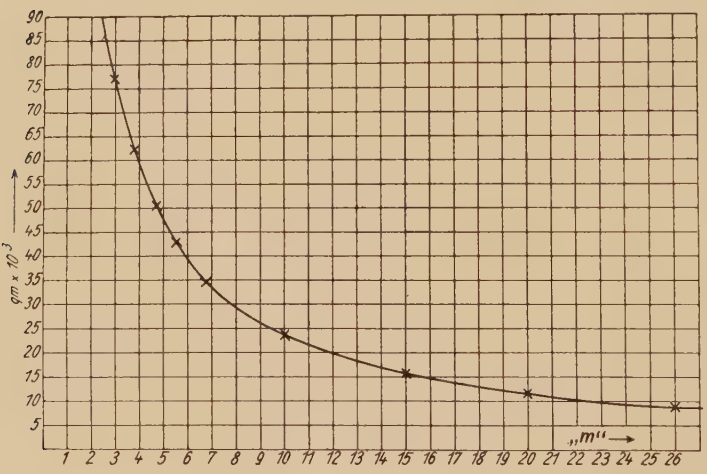


Fig. 2[8])

Das so erhaltene u_σ hat bei kristallinen Stoffen die Bedeutung einer mittleren Oberflächenenergie, da bei den Kristallen die Oberflächenenergie je nach Art der Kristallfläche stärkeren Schwankungen unterworfen sein muß[10]).

Kombinationen von röntgenographischen Teilchengrößenbestimmungen und Messungen der Lösungswärme ergaben unter der Voraussetzung, daß alle Teilchen gleich groß seien und Würfelform besäßen, die in Tabelle I wiedergegebenen Zahlen:

[6]) Vgl. hierzu z. B. J. A. Hedvall, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Komagome, Hongo, Tokyo **37**, 435 (1940).

[7]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936); R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936).

[8]) Entnommen aus R. Fricke und W. Zerrweck, loc. cit.

[9]) Loc. cit., sowie R. Fricke und W. Zerrweck, Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937).

[10]) Zusammenfassende Darstellung bei M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939). Weiteres dazu vgl. unten.

Tabelle I.

Substanz	Mittlere Gesamtoberflächenenergie erg/qcm	Literaturstelle
Krist. $Mg(OH)_2$ (Brucit)	330	[11]
γ-Fe_2O_3	350	[12]
γ-Al_2O_3	560	[13]
CdO	500	[14]
CuO	[760]	[15]
Au	670	[16]

Wenn wir auch von dem in der Tabelle wiedergegebenen Wert für CuO absehen, der höchstwahrscheinlich infolge Beimengung von röntgenamorphem Material zu groß geworden ist, so erkennt man doch, daß bei den Oxyden und Hydroxyden Gesamtoberflächenenergien herauskommen, die gegenüber dem, was man sonst von Flüssigkeiten her gewohnt ist, zunächst auch dann recht hoch erscheinen, wenn man tatsächlich mit u_σ und nicht mit σ vergleicht. Die Werte erscheinen aber nicht mehr abnorm groß, wenn man bedenkt, daß die Bestimmungsstücke für die spez. Oberflächenenergie einerseits die Verdampfungswärme bzw. Sublimationswärme, also die Abtrennungsarbeit der Moleküle oder Atome von ihren Gitternachbarn und andererseits die Zahl der Moleküle bzw. Atome pro qcm ist. Die Sublimationswärme der in Tabelle I aufgeführten Oxyde ist aber sehr hoch und die Molekülgröße gering.

Weiterhin sei daran erinnert, daß z. B. flüssiges Quecksilber bei Zimmertemperatur eine freie Oberflächenenergie σ von 500 erg/qcm besitzt. Auch für bei höherer Temperatur geschmolzene Metalle fanden F. Sauerwald und Mitarbeiter Oberflächenenergien zwischen, je nach Metall, etwa 350 und 1250 erg/qcm[17]).

Für das in Tabelle I mit aufgeführte Gold liegen Messungen von Tammann und Böhme[18]) am festen Metall vor. Diese bestimmten die freie Oberflächenenergie σ des Goldes zwischen 700 und 850° an Hand der Schrumpfkraft von feinen Goldlamellen zu 1200—1150 dyn/cm bzw. erg/qcm. Hieraus läßt sich für Zimmertemperatur grob ein u_σ von $\sim$ 1550 erg/qcm abschätzen. Da die Goldlamellen ein Gefüge, also auch Korngrenzen besaßen, ist zudem anzunehmen, daß die von Tammann und Böhme gefundenen Werte von σ nur untere Grenzwerte (und die von ihnen gefundenen Temperaturänderungen zu groß) waren. Daraus ergibt sich, daß der in Tabelle I stehende Wert des u_σ für Gold bestimmt viel zu klein ist.

Zu kleine Werte für die mittlere Gesamtoberflächenenergie können aus einer Kombination von röntgenographisch bestimmten Primärteilchengrößen und Lösungswärmen leicht dann abgeleitet werden, wenn die einzelnen Kohärenzbereiche stärker miteinander verwachsen oder, wie in dem oben geschilderten, für Mikrokriställchen erstmals beobachteten extremen Beispiel, sogar nur Bausteine von größeren Kriställchen sind.

2. Die Oberflächenenergie fester Stoffe.

Um diese Dinge exakter beurteilen zu können, ist es dringend erforderlich, daß man genauere Kenntnisse über die Oberflächenenergie fester Stoffe erhält. Voraussetzungen, welche beim Vorliegen exakter Sublimationswärmen für einatomare Stoffe bekannter Kristallstruktur eine recht genaue Berechnung der Oberflächenenergie von Kristallflächen ermöglichen, sind in neuerer und neuster Zeit durch Arbeiten von M. Volmer[19]), W. Kossel[20]) sowie vor allem J. N. Stranski[21]) und dessen Mitarbeitern R. Kaischew[22]) und L. Krastanow geschaffen worden. Im folgenden gehen wir zunächst ganz kurz auf die wichtigsten Grundlagen und Ergebnisse dieser Arbeiten ein, um anschließend die Resultate von unter Verwendung dieser Voraussetzungen vorgenommenen Berechnungen zu bringen.

Da die Loslösearbeit eines Kristallbausteines von einem Nachbarn stets eine Befreiung zweier Kristallbausteine von der betr. Bindung bedeutet, kann die atomare Sublimationsarbeit exakt definiert werden als die Hälfte der Arbeit, welche erforderlich ist, um einen Kristallbaustein aus dem Inneren des Kristalls als freies Atom (Mole-

[11]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936).

[12]) R. Fricke und W. Zerrweck, Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937).

[13]) R. Fricke, F. Niermann, Ch. Feichtner, Ber. Dtch. chem. Ges. **70**, 2318 (1937).

[14]) R. Fricke und W. Blaschke, Z. Elektrochem. **46**, 46 (1940).

[15]) R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 (1938).

[16]) R. Fricke und F. R. Meyer, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 409 (1938).

[17]) F. Sauerwald und B. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 310 (1933); F. Sauerwald, W. Krause und M. Michalke, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 353 (1929).

[18]) G. Tammann und W. Böhme, Ann. Physik (5) **12**, 820 (1932).

[19]) Zusammenfassung bei M. Volmer, loc. cit.

[20]) W. Kossel, Leipziger Vorträge (1928).

[21]) J. N. Stranski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, (A) 141 (1939); J. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. (A) **78**, 373 (1931) und viele andere Veröffentlichungen von Stranski und Mitarbeitern.

[22]) R. Kaischew und L. Krastanow, Z. physik. Chem. Abt. B **23**, 158 (1923).

kül) ins Vakuum zu befördern. Diese Arbeit ist identisch mit der ganzen Loslösearbeit des betr. Bausteines aus der „Halbkristallage" im Sinne von Kossel und Stranski. Fig. 3 bringt das

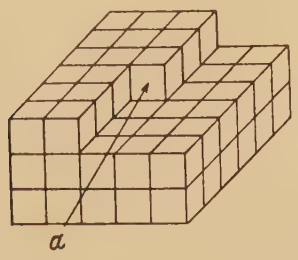


Fig. 3

schematische Bild eines würfelförmigen Kristallbausteines a in Halbkristallage, d. h. in einer Lage, in welcher er von den Bindungen mit der Hälfte seiner nächsten, übernächsten usw. Nachbarn bereits befreit ist. Man erkennt, daß nach Loslösung dieses Bausteines sein Nachbar in der teilweise abgebauten Reihe die gleiche Lage einnimmt usw., daß also die Entfernung von Bausteinen aus der Halbkristallage oder vom „halben Kristall" ein wiederholbarer Schritt ist, der den Abbau des größten Teiles einer Kristallfläche bestimmt, nämlich die Wegnahme aller Bausteine bis auf die randständigen.

Betrachtet man nur die Loslösearbeit φ_1 von den nächsten Nachbarn, welche nach neuesten Untersuchungen von Stranski an Cd-Kristallen[23]) gegenüber den Loslösearbeiten von weiter entfernten Nachbarn die bei weitem überragende Bedeutung besitzt, so hat innerhalb eines einfachen kubischen Gitters (Fig. 3) ein Kristallbaustein 6 nächste Nachbarn, in der Halbkristallage aber nur noch 3, entsprechend einer Loslösearbeit $3\,\varphi_1$. Der beim Abbau einer ganzen Bausteinreihe (Fig. 3) zuletzt wegzunehmende Baustein dagegen hat nur noch eine Loslösearbeit von $2\,\varphi_1$ bzw. wenn es sich um das letzte Atom einer Randreihe (Eckatom) handelt, sogar nur von $1\,\varphi_1$.

Der erhöhte Dampfdruck (und die erhöhte Löslichkeit) sehr kleiner Kristalle findet im Sinne solcher Überlegungen seine Erklärung darin, daß auf den Flächen kleiner Kristalle im Verhältnis zu den Atomen (wenn Atome die selbständigen Bausteine sind) in Halbkristallage mehr Atome in beim Abbau der einzelnen Atomreihen restlicher Kanten- oder Eckenlage vorhanden sind, so daß die mittlere Ablösearbeit der ganzen Flächen kleiner wird. Dementsprechend gelang es Stranski und Kaischew auf Grund derartiger Überlegungen die bekannte Thomson'sche Gleichung für die Erhöhung des Dampfdruckes über kleinen Tröpfchen:

$$RT \ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\varrho}, \qquad (2)$$

[p = Dampfdruck über dem Tröpfchen, p_s = normaler Sättigungsdampfdruck, σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit, r = Radius des Tröpfchens, M = Molgewicht und ϱ = Dichte (M/ϱ = Molvolumen) der Flüssigkeit], welche sich nach Gibbs[24]) und Wulf[25]) für Kristalle schreiben läßt:

$$RT \ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma_1}{h_1} v = \frac{2\sigma_2}{h_2} v = \frac{2\sigma_3}{h_3} v \ldots, \qquad (3)$$

[σ_1 = freie Oberflächenenergie der Flächenart 1, h_1 = Entfernung der Flächenart 1 von einem für alle Flächen gemeinsamen Bezugspunkt in der Mitte des Kristalls, v = Molekularvolumen) ganz exakt für Kristalle abzuleiten[26]), und zwar als Sonderfall einer allgemeinen Gleichung, welche die in Gleichung (3) stillschweigend vernachlässigte Abhängigkeit der Oberflächenenergie und Dichte der Kriställchen von ihrer Größe mitberücksichtigt.

Die freie Oberflächenenergie ergibt sich aus ganz entsprechenden Überlegungen als die halbe Arbeit, welche erforderlich ist, um die Bindungen zu lösen, welche ein im Inneren des Gitters liegendes Atom mehr hat als ein in der intakten Oberfläche liegendes. (Die Halbierung ist wieder erforderlich, weil die Lösung jeder Bindung zwei Atome befreit.)

Da man die Oberflächenbildungsarbeit auch als die Arbeit definieren kann, die erforderlich ist, um einen Kristall zwecks Bildung der betr. Oberfläche zu spalten, wobei man die aufzuwendende Arbeit auf beide neuen Oberflächen zusammen beziehen muß, so kann man die Oberflächenenergie auch gleich der halben Abtrennungsarbeit der über der betr. Fläche gittermäßig richtig angelagerten nächsten + übernächsten (+ evtl. noch drittnächsten) Atomschicht von der Fläche setzen, wozu man sich die Abtrennungsarbeit der betr. einzelnen Atome zu überlegen hat.

In Tabelle II bringen wir eine Zusammenstellung von atomaren Oberflächenbildungsarbeiten für verschiedene Kristallflächen einiger Strukturen von einatomigen Gittern. In Anlehnung an Stranski und Mitarbeiter ist jeweils mit φ_1

[23]) J. N. Stranski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, (A) 141 (1939).

[24]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892).

[25]) G. Wulf, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).

[26]) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. Abt. B **35**, 427 (1937).

Tabelle II.

Flächenart	Halbe Ablösearbeit pro Atom: von der nächsten Atomschicht über der Fläche	Halbe Ablösearbeit pro Atom: von der übernächsten Atomschicht über der Fläche[27])	Gesamte atomare Oberflächenbildungsarbeit
	Hexagonal dichteste Kugelpackung. Koordinationszahl: 12.		$\varphi_{1/2} = 6\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2$.
$00\bar{0}1$	$1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$	0	$1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$
$10\bar{1}0$	$2\,\varphi_1 + 2\,\varphi_2$	0	$2\,\varphi_1 + 2\,\varphi_2$
	Kubisch flächenzentriertes Gitter. Koordinationszahl: 12.		$\varphi_{1/2} = 6\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2$.
111	$1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$	0	$1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$
001	$2\,\varphi_1 + 0{,}5\,\varphi_2$	$0{,}5\,\varphi_2$	$2\,\varphi_1 + 1\,\varphi_2$
	Kubisch raumzentriertes Gitter. Koordinationszahl: 8.		$\varphi_{1/2} = 4\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2$.
110	$1\,\varphi_1 + 1\,\varphi_2$	0	$1\,\varphi_1 + 1\,\varphi_2$
001	$2\,\varphi_1 + 0{,}5\,\varphi_2$	$0{,}5\,\varphi_2$	$2\,\varphi_1 + 1\,\varphi_2$

die Loslösungsarbeit vom nächsten und mit φ_2 die vom übernächsten Nachbarn bezeichnet, wobei unter „nächst" und „übernächst" die kürzesten und zweitkürzesten überhaupt im Gitter vorkommenden Atomentfernungen zu verstehen sind. Die Loslösungsarbeiten von den drittnächsten Nachbarn, φ_3, sind vernachlässigt. Mit $\varphi_{1/2}$ ist die Ablösearbeit eines Atoms aus der Halbkristallage bezeichnet.

In Tabelle II ist die bei den einzelnen Kristallstrukturen jeweils zuerst genannte Ebene stets diejenige mit der kleinsten überhaupt vorkommenden atomaren Oberflächenbildungsarbeit. Alle anderen Oberflächen erfordern bei ihrer Bildung höhere Energiemengen pro Atom.

Die Ablösearbeit aus der Halbkristallage, $\varphi_{1/2}$, ist bei Makrokristallen ein Maßstab für die atomare Sublimationswärme. Nach M. Volmer kann man für einatomige Stoffe im Bereich der ungefähren Gültigkeit der Regel von Dulong und Petit als gute Näherungsgleichung setzen:

$$N \cdot \varphi_{1/2} = \lambda_T + {}^1/_2\, RT, \qquad (4)$$

worin N die Loschmidt'sche Zahl und λ_T die atomare Sublimationswärme bei der betr. Temperatur[28]). Entsprechend einfach ist dann auch die Beziehung der in Tabelle II aufgeführten Oberflächenbildungsarbeiten zur Sublimationswärme. (Ebenso ergibt sich aus Gleichung (4), daß u_σ (dem λ direkt entspricht) und σ bei den betr. festen Stoffen nicht sehr voneinander verschieden sein können.)

Es folgt dann aus Tabelle II, daß die atomare Sublimationswärme ($\sim \varphi_{1/2}$) meist ganz erheblich größer ist als die doppelte atomare Oberflächenbildungsarbeit der verschiedenen Kristallflächen.

Daß auch bei Flüssigkeiten das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärme zur molekularen Gesamtoberflächenenergie u_σ stets größer ist als die aus den klassischen Arbeiten Stefans (1886) sich ergebende Zahl 2, ist schon länger bekannt[29]) und in neuerer Zeit einesteils im Zusammenhang mit den Arbeiten von Kossel und Stranski über das Kristallwachstum, anderenteils wegen der vor allem durch die Arbeiten von Debye[30]) sowie neuerdings Stuart[31]), Kast[32]) und deren Mitarbeitern bedingten Fortschritte unserer Kenntnisse über die Struktur der Flüssigkeiten wieder in den Vordergrund des Interesses getreten[33]).

Gleichung (4) gibt uns die Möglichkeit, die spezifischen freien Oberflächenenergien aus den Sublimationswärmen zu berechnen. Man benötigt dazu einerseits das Verhältnis der Oberflächenbildungsarbeiten zur Ablösearbeit aus der Halbkristallage (Tabelle II) und andererseits die Kenntnis der Zahl der Atome pro qcm der betr. Oberfläche. Während die letztere Voraussetzung

[27]) Eine 0 in dieser Rubrik bedeutet, daß die übernächste Atomschicht keine übernächsten, sondern nur noch weiter entfernte Nachbarn enthält.

[28]) M. Volmer, loc. cit. Die vollständige Gleichung lautet

$$N \cdot \varphi_{1/2} = \lambda_T - \int_0^T C_{p\,(Gas)} \cdot dT + \int_0^T C_{p\,(fest)}\, dT,$$

worin $C_{p\,(Gas)}$ und $C_{p\,(fest)}$ die atomaren spezifischen Wärmen des gasförmigen und festen Stoffes.

[29]) G. Bakker, Z. physik. Chem. **89**, 43 (1914); A. Eucken, Chemische Physik (Leipzig 1930), 248ff. Vgl. auch F. Sauerwald und W. Krause, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 353 (1929).

[30]) Vgl. z. B. P. Debye und H. Menke, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II (Leipzig 1931), 1.

[31]) H. A. Stuart und H. Rehaag, Physik. Z. **38**, 1027 (1937).

[32]) W. Kast und H. A. Stuart, Z. angew. Chem. **53**, 12 (1940).

[33]) R. Kaischew und L. Krastanow, Z. physik. Chem. Abt. B **23**, 158 (1933); H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91**, 217 (1940).

bei Gittern mit bekannter Struktur leicht erfüllbar ist, benötigt man für die erstere eine Kenntnis des Verhältnisses von φ_2 zu φ_1. Es ist deshalb von außerordentlicher Wichtigkeit, daß φ_2/φ_1 für verschiedene Fälle möglichst genau untersucht wird.

Einen exakten Weg zur Bestimmung dieses Verhältnisses an Hand von Kristallwachstumsversuchen hat I. N. Stranski erdacht und am Beispiel des Kadmiums als erster experimentell angewandt[34]). Er konnte zeigen, daß φ_2/φ_1 in diesem Falle $\simeq 0{,}01$ war (bei 300° C). Hieraus ergibt sich ein Abfallen der Anziehungskraft zwischen den Cd-Atomen mit der 13.—14. Potenz (!).

Es erscheint schwer vorstellbar, daß dieser sehr schnelle Abfall der Bindungskräfte zwischen den Metallatomen das Charakteristikum einer bestimmten allgemeinen Bindungsart im Kristall sein soll. Näher liegt die Annahme, daß der sehr schnelle Abfall der Bindungskräfte dadurch vorgetäuscht wird, daß die nächsten und übernächsten Nachbarn in voneinander abweichender Weise gebunden werden, was schon dann der Fall wäre, wenn gerichtete Bindungen (höhere Elektronendichten) zwischen den nächsten Nachbarn vorhanden sind.[34a])

Auf alle Fälle aber ergeben die Versuche von Stranski, daß φ_2 gegenüber φ_1 derart klein ist, daß der Schluß naheliegt, daß auch bei anderen Metallkristallen die φ_2 gegenüber den φ_1 nur die Bedeutung eines Korrekturgliedes haben, wenn die Entfernung der nächsten und übernächsten Nachbarn nicht zu nahe beieinander liegt. (Beim Cd, welches in hexagonal dichtester Kugelpackung kristallisiert, ist das Verhältnis $1:\sqrt{2}$.)

Weiter unten bringen wir in Tabelle III eine Reihe von spezifischen freien Oberflächenenergien σ von Metallkristallen, welche unter den oben angegebenen Bedingungen berechnet sind. φ_2 wurde mitberücksichtigt. Das Verhältnis von φ_2 zu φ_1 wurde für die hexagonal dichteste Kugelpackung entsprechend den Befunden Stranski's am Kadmium zu 0,01 gesetzt. Bei dem der hexagonal dichtesten Kugelpackung nahe verwandten flächenzentriert kubischen Gitter (Tabelle II), bei welchem auch das Entfernungsverhältnis der nächsten zu dem der übernächsten Nachbarn genau dasselbe ist wie bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung, setzten wir ebenfalls $\varphi_2/\varphi_1 = 0{,}01$.

Beim kubisch raumzentrierten Gitter berechneten wir das Verhältnis φ_2/φ_1 unter der Voraussetzung, daß die Anziehungskräfte mit der 13. Potenz der Entfernung (vgl. oben) abnehmen. Da hier die Entfernungen von den nächsten bzw. übernächsten Nachbarn näher beieinander liegen (Entfernungsverhältnis $1/2 \cdot \sqrt{3}:1$ bzw. 1:1,154) ergibt sich danach für φ_2/φ_1 0,154, so daß φ_2 gegenüber φ_1 eine größere Bedeutung hat als nur die eines Korrektionsgliedes. Die Berechnungen für das kubisch raumzentrierte Gitter sind also mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die für das kubisch flächenzentrierte und das hexagonal dichtest gepackte, trotzdem auch für diese beiden sehr wahrscheinlich ist, daß das Verhältnis φ_2/φ_1 weiterhin noch von der Atomart, also dem betr. Element, abhängt.

Die für die Berechnung verwandten Sublimationswärmen bei der Standardtemperatur von 25° C entstammen einer sorgfältigen zusammenfassenden Arbeit von Kelley[35]).

Man ersieht aus Tabelle III, daß die freien Oberflächenenergien fester Metalle von beachtlicher Größe sind. Gleichzeitig wird die vorhin ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die von Tammann und Böhme bestimmte freie mittlere (?) Oberflächenenergie des Goldes nur ein unterer Grenzwert ist.

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Sublimationswärme bekannt ist, so läßt sich nach Gleichung (4) die Temperaturabhängigkeit von $\varphi_{1/2}$ und damit auch von σ ermitteln, so daß die Voraussetzungen für eine Berechnung der Gesamtoberflächenenergie u_σ nach Gleichung (1) gegeben sind.

In Tabelle IV bringen wir einige so berechnete Werte für u_σ bei 25° C.

Ein Vergleich von Tabelle IV mit Tabelle III zeigt, daß die Werte von u_σ für die festen Metalle bei Zimmertemperatur dicht bei denen von σ liegen. Man begeht also keinen irgendwie in Betracht kommenden Fehler, wenn man im Kalorimeter bestimmte Wärmeeffekte großer Oberflächenentwicklungen von Metallen direkt zur freien Oberflächenenergie in Beziehung setzt.

Bei höherer Temperatur scheinen die Unterschiede zwischen σ und u_σ für Metalle größer zu

[34]) I. N. Stranski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (A), 141 (1939).

[34a]) H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters (Die Naturwissenschaften **26**, 479 [1938]) vermochten fourieranalytisch für Mg etwas derartiges allerdings nicht nachzuweisen. Cd wurde so noch nicht untersucht.

[35]) K. K. Kelley, Bull. USA.-Department of the interior Bureau of Mines (1935), 383, zitiert von W. A. Roth in Landolt-Börnstein-Roths Physikalisch-Chemischen Tabellen, III. Erg.-Band (1936), 2709ff.

Tabelle III[36]).

1. Hexagonal dichteste Kugelpackung.

Metall	Atomare Sublimationswärme bei 25° C in kcal	Gitterkonstante in Å	$\sigma_{00\bar{0}1}$ in erg/qcm
Mg	35,91	3,203	728
Zn	31,19	2,659	898
Cd	26,75	2,973	617

2. Kubisch flächenzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme wie oben	Gitterkonstante in Å	σ_{111} in erg/qcm	σ_{001} in erg/qcm
Al	67,50	4,041	1674	1923
Ni	98,28	3,5168	3222	3696
Cu	81,53	3,608	2535	2913
Ag	69,12	4,078	1683	1934
Au	90,49	4,0704	2210	2539
Pb	46,39	4,940	771	886

3. Kubisch raumzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme wie oben	Gitterkonstante in Å	σ_{110} in erg/qcm	σ_{001} in erg/qcm
Cr	89,37	2,878	2750	3610
α—Fe	96,68	2,861	3010	3980

Tabelle IV.

Metall	$u_{\sigma_{00\bar{0}1}}$	Metall	$u_{\sigma_{111}}$	$u_{\sigma_{001}}$	Metall	$u_{\sigma_{110}}$	$u_{\sigma_{001}}$
Zn	899 erg/qcm	Au	2210 erg/qcm	2539 erg/qcm	α-Fe	3005 erg/qcm	3970 erg/qcm
Cd	619 erg/qcm	Pb	773 erg/qcm	889 erg/qcm			

werden. So lassen sich für α-Fe bei 550° C folgende Werte errechnen[37]):

$\sigma_{110} = 2960$ erg/qcm; $u_{\sigma_{110}} = 3030$ erg/qcm;
$\sigma_{001} = 3910$ erg/qcm; $u_{\sigma_{001}} = 4000$ erg/qcm.

Doch sind die Unterschiede zwischen u_σ und σ auch hier noch wesentlich kleiner als bei Wasser und organischen Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung und hohem Temperaturkoeffizienten von σ[38]), während flüssige Metalle auch nur relativ geringe Änderungen von σ mit der Temperatur aufzuweisen scheinen[39]).

3. Der Energieinhalt „aktiver Stellen".

Den vorhergehenden ganz entsprechende Überlegungen gestatten nun ohne weiteres auch ein anderes, für Fragen der Adsorption und Katalyse ungeheuer wichtiges Gebiet rationell zu erfassen, nämlich das Gebiet der sogenannten „aktiven Stellen" oder „aktiven Zentren". Nach H. S. Taylor und vielen anderen Bearbeitern des Gebietes der heterogenen Katalyse gehen, wie hier als bekannt vorausgesetzt werden darf, die katalytischen Prozesse nur an bestimmten bevorzugten Stellen, und zwar den „aktiven Stellen" oder „Zentren" des Katalysators vor sich[40]). Diese Stellen sind nach Taylor solche, an denen die umzusetzenden Gase nicht nur besonders fest adsorbiert, sondern bei der Adsorption auch aktiviert werden, es sind also die Stellen, an denen eine „aktivierte", d. h. mit tiefergreifenden chemischen Veränderungen verbundene Adsorption vor sich geht, welche in einer ganzen Reihe von Fällen als eine erst bei höherer Temperatur einsetzende,

[36]) Vgl. auch R. Fricke, Die Naturwissenschaften **29**, 365 (1941).

[37]) Als linearer Ausdehnungskoeffizient des Eisens wurde hierbei $1{,}116 \cdot 10^{-5}$/Grad eingesetzt.

[38]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei A. Eucken, Chemische Physik (Leipzig 1930), 188.

[39]) A. Eucken, loc. cit., F. Sauerwald, W. Krause und M. Michalke, loc. cit.

[40]) Vgl. z. B. G. M. Schwab, Katalyse (Berlin 1931); H. Dohse und W. Kälberer, Z. physik. Chem. Abt. B, **5**, 131 (1929) und H. Dohse, Z. physik. Chem. Abt. B, **6**, 343 (1930).

mit einer der Größenordnung chemischer Reaktionen entsprechenden Wärmetönung behaftete Sorption nachgewiesen werden konnte[41]). Die katalytisch wirksame aktivierte Adsorption unterscheidet sich also prinzipiell von der bei tieferen Temperaturen besonders wirksamen „van der Waals'schen", d. h. auf van der Waals'sche Molekularanziehung zurückzuführenden Sorption.

Über die Natur dieser aktiven Stellen herrschen noch keine klaren Vorstellungen. Nach Taylor handelt es sich dabei um aus dem Kristall herausragende atomare oder molekulare Spitzen[41]), nach anderen Autoren sind es die Kanten und Ecken der Kristalle[42]) und nach wieder anderen Autoren kommen auch „atomare Löcher" in den Oberflächen als aktive Stellen in Frage[43]). Einigkeit herrscht nur in dem einen Punkt, daß die Funktion aktiver Stellen nicht etwa auf die Kapillarkondensation in feinen Rissen und Spalten zurückgeführt werden kann, weil sich einmal zeigen läßt, daß die hierbei zu erwartenden Wärmeeffekte (im Gegensatz zur aktivierten Adsorption) größenordnungsmäßig kleiner sind als die Reaktionswärmen und die Verminderungen der Aktivierungswärmen von durch feste Katalysatoren beschleunigten Gasreaktionen, und weil vor allem viele von diesen Reaktionen oberhalb der kritischen Temperatur der betr. Gase vor sich gehen, also in einem Temperaturgebiet, in dem wirkliche Kapillarkondensation nicht mehr in Frage kommt.

Die trotzdem nach obigem noch verbleibende Unklarheit über die Natur aktiver Stellen hat sicher eine ihrer wesentlichen Ursachen in der Tatsache, daß man bisher mit bestimmten Modellen aktiver Zentren keine zahlenmäßig definierten Energieinhalte in Zusammenhang bringen und deshalb auch keine exakten Vergleiche mit experimentell gemessenen ersten Adsorptionswärmen und Herabsetzungen der Aktivierungswärmen durchführen konnte.

Wenn zuverlässige Sublimationswärmen vorliegen, lassen sich aber, zunächst einmal für chemisch einheitliche Kristalle, die Energieinhalte definierter Arten aktiver Stellen ebenso abschätzen, wie das oben für die Oberflächenenergien von Metallen geschehen ist.

In Tabelle V bringen wir die Energieinhalte „aktiver Zentren" einiger Metalle. Als Modelle dienten einmal auf bestimmte Kristallflächen gittermäßig richtig aufgesetzte Atome und zum anderen Atome, die nur noch an einem nächst benachbarten Atom hängen (Taylor). Von den auf Flächen aufgesetzten Atomen geben einige, zu denen das in der Tabelle vermerkt ist, gleichzeitig auch die Energieverhältnisse von Eckatomen an bestimmten Kristallformen wieder. Zu den nur noch an einem nächst benachbarten hängenden Atomen ist zu sagen, daß ihre Lage, im Gegensatz zu den richtig auf bestimmte Flächen aufgesetzten Atomen, gittermäßig unwahrscheinlich ist. Sie dürften nur bei tieferen Temperaturen und praktisch auch nur bei Vorhandensein starker, durch Fremdbestandteile stabilisierter Gitterstörungen in Frage kommen. Die Fremdbestandteile wirken dabei vermindernd auf die freie Bindungsenergie der „aktiven Stellen".

Die in Tabelle V angegebenen Energiegrößen sind jeweils gleich der Hälfte der Energie, welche bei der Beförderung des Atoms aus dem Kristallinnern in die betr. Lage aufzuwenden ist, d. h. also gleich der Energie, welche bei dem Atom in der betr. Lage als freie Bindungsenergie (gegenüber gleichen Atomen) zur Verfügung steht. Der Energieinhalt der „aktiven Stellen" ist der besseren Anschaulichkeit halber auf je ein Grammatom bezogen.

Zum Vergleich sind in derselben Ausdrucksweise die freien Bindungsenergien der in den betrachteten Kristallflächen sitzenden Atome angegeben. Letztere Zahlen haben die Bedeutung der atomaren freien Oberflächenenergie der obersten Atomschicht (Unterschiede gegen die gesamte freie Oberflächenenergie nur für die kubischen Kristalle bei 001 in φ_2 vorhanden). Die Berücksichtigung von φ_2 erfolgte im übrigen entsprechend wie oben zu Tabelle III und IV.

Man ersieht aus Tabelle V, daß bei auf Flächen aufgesetzten einzelnen Atomen und bei Eckatomen ganz beträchtliche Erhöhungen der freien Energie zu erwarten sind.

Für Kantenatome sind diese Erhöhungen entsprechend kleiner. Für Atome in Halbkristallage (Fig. 3) ist im Sinne der Berechnungen zu Tabelle V als freie Bindungsenergie $0{,}5 \cdot \varphi_{1/2}$ einzusetzen. Ihr Energieinhalt ist damit durchweg größer als der von Kanten- und kleiner als der von Eckatomen.

Tabelle V gestattet ferner auch bis zu gewissem Grade eine Diskussion der Frage der Atomlöcher, und zwar auf Grund folgender einfachen Tatsache: Die Bindungsenergie, welche

[41]) G. M. Schwab, H. S. Taylor und R. Spence, Catalysis (New York 1937, D. van Nostrand Comp.).

[42]) Vgl. z. B. G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physik. Chem. Abt. B, **1**, 385 (1929) und Z. Elektrochem. **35**, 573 (1929); E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend, Z. Elektrochem. **35**, 582 (1929).

[43]) E. Cremer und S. Flügge, Z. physik. Chem. Abt. B, **41**, 453 (1939); R. Fricke, Z. angew. Chem. **51**, 863 (1938).

durch Herausnehmen eines Atoms aus einer Kristallfläche in dem entstehenden Atomloch frei wird, ist genau gleich der freien Bindungsenergie eines gittermäßig richtig auf die betr. Fläche aufgesetzten Atomes. Die hierfür in Tabelle V angegebenen Energiebeträge sind also gleichzeitig Zahlen, welche die freie Bindungsenergie in Atomlöchern der betr. Oberfläche wiedergeben.

Die freie Bindungsenergie in einem Atomloch verteilt sich zwar auf die ganzen Nachbaratome des Loches (und zwar bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung in $(00\bar{0}1)$ auf 9 nächste und 3 übernächste, beim kubisch flächenzentrierten Gitter in (111) auf 9 nächste und 3 übernächste und in (001) auf 8 nächste und 5 übernächste, sowie schließlich beim kubisch raumzentrierten Gitter in (110) auf 6 nächste und 4 übernächste und in (001) auf 4 nächste und 5 übernächste Nachbarn), doch konzentriert sich die ganze Energie in einen sehr engen Raum hinein, während das auf der betr. Fläche liegende Atom seine freie Bindungsenergie nach allen Seiten hin ausstrahlt. In einem Atomloch können demnach auf ein fremdes Atom u. U. ganz andersartige und prinzipiell wesentlich höhere Kräfte ausgeübt werden als bei der Bindung an ein einzelnes sehr locker gebundenes Atom, wie z. B. ein Eckatom.

Hieraus ergäbe sich, daß die aktivsten Stellen u. U. nicht Eckatome usw. sind, sondern Lücken von atomarer Größenordnung in mangelhaft besetzten Flächen, wobei zunächst dahingestellt sei, wie weit diese Zustände als „Gitterstörungen" aufzufassen sind und durch Fremdbestandteile stabilisiert (und in ihrem Energieinhalt verringert) werden, bzw. in welchem Temperaturgebiet sie beständig sind.

Entsprechend der bei den betr. Flächen relativ geringsten Oberflächenenergie sind im Falle von frei, aber nicht schnell, d. h. nicht von hoher Übersättigung her, aus Lösung oder Gas gebildeten Kristallen bei hexagonal dichtester Kugelpackung die $00\bar{0}1$-Ebene, beim kubisch flächenzentrierten Gitter (111) und beim kubisch raumzentrierten Gitter (110) bevorzugt. Maßgebend sind hier natürlich die atomaren (Tab. II und z. T. V) und nicht die spezifischen Oberflächenenergien (Tab. III).

4. Die Form der Mikrokristalle.

Aus dem soeben Gesagten geht hervor, daß neben der Größe auch die Form der Mikrokristalle in verschiedener Hinsicht für deren energetisches und damit auch chemisches Verhalten von ausschlaggebender Bedeutung ist. Denn der Energie-

Tabelle V.

1. Hexagonal dichteste Kugelpackung. $\varphi^1/_2 = 6\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2 \cong 6{,}03\,\varphi_1$

Metall	$N \cdot \varphi^1/_2$ in kcal	Freie Bindungsenergie in kcal pro Grammatom für Atome in $-(00\bar{0}1)$ $1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$	auf $(00\bar{0}1)$ $\varphi^1/_2 - (1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2)$	an einem einzelnen nächsten Nachbarn $\varphi^1/_2 - 0{,}5\,\varphi_1$
Mg	36,2	9,1	27,1	33,2
Zn	31,5	7,9	23,6	28,9
Cd	27,0	6,8	21,2	24,8

2. Kubisch flächenzentriertes Gitter. $\varphi^1/_2 = 6\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2 \cong 6{,}03\,\varphi_1$.

Metall	$N \cdot \varphi^1/_2$ in kcal	Freie Bindungsenergie in kcal pro Grammatom für Atome in (111) $1{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2$	auf (111); $\varphi^1/_2 - (1{,}5\varphi_1 + 1{,}5\varphi_2)$; Eckatom d. Würfels nach (001)	in (001) $2\,\varphi_1 + 0{,}5\,\varphi_2$	auf (001); $\varphi^1/_2 - (2\varphi_1 + 0{,}5\varphi_2)$; Eckatom des Oktaeders	an einem einzelnen nächsten Nachbarn; $\varphi^1/_2 - 0{,}5\,\varphi_1$
Ni	98,6	24,8	73,8	32,8	65,8	90,4
Cu	81,8	20,5	61,3	27,0	54,8	75,0
Au	90,8	22,8	68,0	30,0	60,8	83,3

3. Kubisch raumzentriertes Gitter. $\varphi^1/_2 = 4\,\varphi_1 + 3\,\varphi_2 \cong 4{,}46\,\varphi_1$.

Metall	$N \cdot \varphi^1/_2$ in kcal	Freie Bindungsenergie in kcal pro Grammatom für Atome in (110) $1\,\varphi_1 + 1\,\varphi_2$	auf (110) $\varphi^1/_2 - (1\varphi_1 + 1\varphi_2)$	in (001) $2\,\varphi_1 + 0{,}5\,\varphi_2$	auf (001) $\varphi^1/_2 - (2\varphi_1 + 0{,}5\varphi_2)$	in Ecke d. Würfels n. (001) $\varphi^1/_2 - (0{,}5\,\varphi_1 + 1{,}5\,\varphi_2)$	an einem einzelnen nächsten Nachbarn; $\varphi^1/_2 - 0{,}5\,\varphi_1$
Cr	89,7	23,2	66,5	41,6	48,0	75,1	79,5
α—Fe	97,0	25,0	72,0	45,0	52,0	81,2	86,1

inhalt der Substanz hängt nicht nur von der Oberflächenentwicklung (Teilchengröße), sondern auch von der Art der auftretenden Kristallflächen und von der Art und Häufigkeit der auftretenden Kanten und Ecken ab, wobei wir von Störstellen auf der Oberfläche noch absehen, weil wir sie weiter unten noch einmal kurz gesondert behandeln wollen.

Über die an kleinen Kristallen auftretenden Flächen läßt sich nun einiges voraussagen, wenn man seine Überlegungen auf Kristalle bezieht, die sich im inneren Gleichgewicht befinden:

Nach Gibbs muß ein Kristall im Gleichgewicht für alle Kristallflächen das gleiche mittlere thermodynamische Potential besitzen, und zwar so, daß diese Summe ein Minimum ist[44]). Nach G. Wulf kann man diese Bedingung in folgender Weise formulieren[45]): Fällt man von einem Punkt im Kristallinnern die Lote auf alle möglichen Begrenzungsflächen, trägt man von diesem Punkt aus Strecken ab, die den freien Oberflächenenergien der zugehörigen Flächen proportional sind und legt durch die erhaltenen Endpunkte der Strecken die Normalebenen, so ist der von diesen Flächen begrenzte Körper die Gleichgewichtsform. An dieser Form sind die einzelnen Flächen um so größer, je kleiner ihre Oberflächenenergie. Der Dampfdruck ist dann über allen Flächen derselbe[46]).

Aus diesen Überlegungen von Gibbs und Wulf ergab sich die oben mitgeteilte Gleichung (3) für den Zusammenhang zwischen Größe und Dampfdruck kleiner Kriställchen.

Aus dem Wulf'schen Begriff des Gleichgewichtskristalls und aus Gleichung (3) läßt sich nach Stranski und Kaischew nun folgern, daß die Kristalle bei stärker abnehmender Teilchengröße immer mehr Flächenarten verlieren, also flächenärmer werden[47]) und dadurch immer mehr Kanten und Ecken mit kleineren Begrenzungswinkeln, also energiereichere Kanten und Ecken erhalten. Dies ergibt sich einfach daraus, daß mit abnehmender Kristallgröße die einzelnen Flächen, beginnend mit der kleinsten, also mit derjenigen mit der höchsten Oberflächenenergie, nacheinander auf untermolekulare Größe zusammenschrumpfen.

Aus Gleichung (3) ergibt sich weiterhin, daß nicht nur die Erhöhung des Energieinhaltes, sondern damit zusammenhängend auch das Streben der Kristalle nach der Gleichgewichtsform erst bei kleinen Kristallen (unter Einsetzen der oben mitgeteilten Oberflächenenergien von Kristallen etwa von $< 10^{-3}$ cm an) Bedeutung gewinnt. Hieraus folgt aber, daß die soeben erwähnte Vereinfachung der Formen sehr kleiner Kristalle um so sicherer zu erwarten ist, je kleiner die Kriställchen sind, also in erster Linie bei den Mikrokristallen aktiver Stoffe, soweit hier nicht Verwachsungen stören (vgl. unter 7).

Dies scheint zunächst zu gewissen experimentellen Tatsachen im Widerspruch zu stehen. So stellte A. Papapetrou in einer eingehenden Untersuchung fest, daß die aus stark übersättigter Lösung sich bildenden, meist dendritischen Kristallformen von Salzen (am stärksten beim NH_4Cl) ausgesprochen runde Begrenzungsflächen besaßen, wenn die Übersättigung eine sehr große war[48]). In diesen Fällen finden aber so lebhafte Diffusionen statt, daß direkt Strömungserscheinungen die Folge sind, welche die Ausbildungsformen der Kristalle sehr stark beeinflussen. Dementsprechend fand Papapetrou denn auch bei geringeren Übersättigungen in Übereinstimmung mit Stranski und Kaischew sehr scharfkantige Mikrokriställchen.

Prinzipiell ist zu obigem noch zu sagen, daß die Überlegungen von Stranski und Mitarbeitern sich auf den Gleichgewichtskristall beziehen. Bezüglich wachsender bzw. sich auflösender Kristalle kann man daraus zunächst nur schließen, daß im Prinzip bei Übersättigung der Lösungs- oder Gasphase, also beim Wachstum des Kristalles, sonst unbeständige Ecken und Kanten stabil sind, der Kristall also flächenärmer wird, während bei untersättigter Lösungs- oder Gasphase, also beim Abbau der Kristalle, zuerst Ecken- und Kantenatome verschwinden, wodurch der Kristall mehr Flächenarten erhält.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß sowohl sehr kleine Kristalle als auch aus übersättigter Gas- oder Lösungsphase ohne stärkere Störung durch Diffusionsvorgänge (vgl. oben) entstandene besonders reich an „scharfen" Kanten und Ecken, also an „aktiven" Oberflächenbezirken sein werden.

[44]) J. W. Gibbs, loc. cit.

[45]) G. Wulf, loc. cit.

[46]) Im Sinne der Überlegungen von Stranski und Kaischew ist das gleichbedeutend damit, daß im Kristallgleichgewicht die mittlere Arbeit bei der Ablösung der obersten Atomlagen aller am Kristall befindlichen Flächen pro Atom dieselbe sein muß [I. N. Stranski und R. Kaischew, Physik. Z. **36**, 393 (1935); Z. physik. Chem. Abt. B, **26**, 81, 114 und 312 (1934)].

[47]) I. N. Stranski und R. Kaischew, Ann. Physik **23**, 330 (1925).

[48]) A. Papapetrou, Z. Kristallogr. (A) **92**, 89 (1935); vgl. auch R. Fricke, Z. angew. Chem. **51**, 863 (1938).

Tabelle VI.

Art der Störung	Röntgenographisches Kriterium	Einige Bearbeiter des Gebietes
1. Veränderungen der Netzebenenabstände (Gitterdehnungen und Gitterschrumpfungen).	Veränderungen der Interferenzlage.	H. Seemann, H. Bohlin, R. Glocker, A. E. van Arkel, R. Gross, U. Dehlinger, U. Hofmann, W. Büssem, R. Fricke u. v. a.
2. Schwankungen der Netzebenenabstände: a) von Gitterblock zu Gitterblock („langperiodisch“); b) innerhalb der einzelnen Kriställchen mit nahezu kosinusförmiger Periode, und zwar etwa einer halben Periode pro Kohärenzbereich („kurzperiodisch“ bzw. einfache Verbiegungen).	Interferenzverbreiterung, die im Verhältnis zu einer Teilchengrößenverbreiterung bei niedrigen Ablenkungswinkeln sehr klein, bei sehr hohen Ablenkungswinkeln sehr groß ist.	U. Dehlinger, A. Kochendörfer.
3. Vollkommen unregelmäßige („wärmeschwingungsähnliche“) Gitterstörungen. („Aufgerauhte Netzebenen“.)	Verstärkter Abfall der integralen Röntgeninterferenzintensitäten von niedrigen nach höheren Ablenkungswinkeln hin. Sorgfältige Beachtung der Absorption und Extinktion wichtig!	J. Hengstenberg, H. Mark, R. Fricke, G.W. Brindley, F.W. Spiers, R. Brill, M. Renninger und deren Mitarbeiter.
4. „Röntgenamorph“ sich auswirkende Anteile, wie z. B. Anteile mit flüssigkeitsähnlicher Struktur, sehr kleine Kristallitdimensionen, einzelne bzw. sehr eng begrenzte abnorme Netzebenenabstände (eventuell oberste Netzebenenabstände der Oberflächen). Zum Teil zu letzterem gehören auch: Leerstellen und deren nächste Umgebung, nächste Umgebung von Fremdatomen oder Fremdeinschlüssen, Gitter-„Verhakungen“ und -„Versetzungen“.	Gleichmäßige Verminderung aller Interferenzintensitäten. Vermehrung der diffusen Streustrahlung.	R. Glocker, K. Schäfer, W. Büssem, R. Fricke und deren Mitarbeiter.
5. Spezielle Störungen bei Schichtengittern: a) Geringe unregelmäßige Verschiebungen und Verdrehungen von sonst mit dem richtigen Gitterabstand übereinander liegenden Einzelschichten oder Schichtpaketen; b) regelmäßige Zwischenlage von amorphem Material zwischen die Schichten; c) Auflösung in ein unregelmäßiges Haufwerk von einzelnen Schichten.	zu a): Basis- und Prismeninterferenzen nicht oder wenig verbreitert, Pyramideninterferenzen verbreitert; zu b): unregelmäßige starke Vergrößerungen der Identitätsperiode in Richtung der c-Achse; zu c): nur noch Prismeninterferenzen vorhanden, und zwar mit dem Charakter von Kreuzgitterinterferenzen und mit etwas verringerten Gitterkonstanten.	H. Arnfelt, U. Hofmann, W. Feitknecht, R. Fricke und deren Mitarbeiter.

5. Gitterstörungen.

Sehr viele Festkörper mit Bauelementen kolloider Größe, und zwar gerade die als Sorptionsstoffe und Katalysatoren besonders interessierenden, sind mit Störungen des Gitterbaues behaftet. Da dieser Fragenkomplex vor kurzem in anderem Zusammenhang sehr eingehend behandelt wurde[49]), möchte ich mich bezüglich der Gitterstörungen hier kurz fassen. Tabelle VI bringt einen Überblick über die verschiedenen Arten von Gitterstörungen, soweit sie bisher röntgenographisch nachgewiesen werden konnten. Bezüglich der Literaturstellen verweisen wir auf die soeben genannte Zusammenstellung[49]).

Gitterstörungen müssen mit Erhöhungen des Energieinhaltes der Stoffe einhergehen. Die Größe dieser Erhöhungen hängt einerseits ab vom Gittertyp und der Gitterenergie der betr. Kristallart und andererseits von der Art der Gitterstörung. So steht z. B. zu erwarten, daß unregelmäßige Verschiebungen und Verdrehungen der im übrigen richtig aufeinander liegenden Schichtebenen bei ausgesprochenen Schichtengittern nur relativ geringe Erhöhungen des Wärmeinhaltes zur Folge haben, was auch in einem Falle schon bestätigt werden konnte[50]). Die durch Gitterdehnungen parallel zur *c*-Achse in den gleichen Gittern bewirkten Vergrößerungen des Energieinhaltes werden auch noch verhältnismäßig klein sein, während Veränderungen der Gitterkonstanten in hoch symmetrischen Atomgittern oder Ionengittern mit sehr starken Vermehrungen des Wärmeinhaltes verbunden sein können[51]).

Besonders starke Erhöhungen des Wärmeinhaltes machen sich auch bei vollkommen unregelmäßigen („wärmeschwingungsähnlichen") Gitterstörungen bemerklich[52]). Der Extremfall dieser Störungsart ist die vollkommene Auflösung des Gitters in einen „flüssigkeitsähnlichen" amorphen Zustand. In letzterem Falle ist die Erhöhung des Wärmeinhaltes gleich der gesamten Kristallisations- (Ordnungs-) wärme des betr. Stoffes[53]).

Es ergibt sich demnach hier eine ungeheuere Mannigfaltigkeit von verschiedenen Zuständen desselben Kristallgitters, die sich in sehr verschiedener Weise auswirken können, und zwar auch, was die Oberflächenreaktionen (Adsorption, Katalyse usw.) angeht, weil Störungen des Gesamtbaues den Zustand der Oberfläche beeinflussen müssen.

6. Chemische Auswirkungen von starken Oberflächenentwicklungen und Gitterstörungen.

a) Starke Oberflächenentwicklung bedeutet zunächst bei festen Körpern ganz allgemein Vermehrung der reagierenden Fläche, also eine Erhöhung der Reaktionsbereitschaft des Stoffes und der Reaktionsgeschwindigkeit irgendwelcher Reaktionen mit ihm.

Die mit starker Oberflächenentwicklung und mit Gitterstörungen verbundene Erhöhung des Wärmeinhaltes hat weiterhin unmittelbar eine Verschiebung der Gleichgewichte zur Folge, welche der betr. Körper eingehen kann, ohne seinen aktiven Zustand zu verlieren. Hier ist an Lösungs- und vor allem Gasgleichgewichte mit dem betr. festen Stoff zu denken[54]).

In neuester Zeit gelang es in mehreren Fällen, die Verlagerung der Gleichgewichte über röntgenographisch bezüglich Teilchengröße und Gitterstörungen definierten aktiven Bodenkörpern zu messen und zu dem röntgenographischen Befund in Beziehung zu setzen. So ergab eine Untersuchung am System Fe/Fe_3O_4 gegen H_2O/H_2[55]), daß je nach dem Aktivitätszustand des Fe und des Fe_3O_4 Verschiebungen der Gleichgewichtslage resultierten, welche, den Änderungen des Energieinhaltes der Stoffe entsprechend, Veränderungen der Reaktionswärmen um viele kcal anzeigten. Weitere Untersuchungen an den Systemen Ni/NiO und $Ni + \gamma\text{-}Al_2O_3/NiAl_2O_4$ gegen CO_2/CO ergaben entsprechende Resultate und erwiesen vor allem, daß im Falle des Gleichgewichtes von Nickel mit Nickelspinell nicht nur die Bildungswärme des Spinelles andere Gleichgewichtslagen bewirkt als im Falle Ni/NiO, sondern daß die reduktive Ausscheidung des Nickels aus dem Nickelspinell, also bei Gegenwart von überschüssigem $\gamma\text{-}Al_2O_3$, auch bei Temperaturen bis zu über 1000° C noch zu einem derart fein verteilten Metall führte, daß unter Berücksichtigung der Oberflächenenergie des festen Ni (vgl. oben)

[49]) R. Fricke, Z. Elektrochem. **46**, 491 und 641 (1940).

[50]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936) ($Mg(OH)_2$).

[51]) R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935) (MgO).

[52]) R. Fricke und P. Ackermann, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 177 (1933) (ZnO) und Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934) ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$); R. Fricke und E. Gwinner, Z. physik. Chem. Abt. A, **183**, 165 (1938).

[53]) R. Fricke und L. Klenk, Z. Elektrochem. **41**, 617 (1935) ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$).

[54]) R. Fricke und H. Severin, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 (1932); R. Fricke und P. Ackermann, Z. physik. Chem. Abt. A, **169**, 152 (1934) und Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934).

[55]) R. Fricke, K. Walter und W. Lohrer, Z. Elektrochem. **47**, 487 (1941).

schon allein dadurch gut meßbare Gleichgewichtsverschiebungen zu erwarten waren[56]).

b) Eine andere, für Adsorption und Katalyse ganz grundlegende Frage ist nun die, ob die verschiedenen möglichen Oberflächenzustände desselben festen Stoffes außer den energetischen auch spezifische chemische Unterschiede zeigen können. Wie vorhin bereits erwähnt, besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Voraussetzung für eine heterogene Katalyse eine „aktivierte", d. h. einer chemischen Reaktion ähnliche, Adsorption ist. Andererseits bestehen eine ganze Reihe von Kriterien dafür, daß an ein und demselben chemisch einheitlichen Katalysator gleichzeitig Stellen mit qualitativ verschiedenartiger Wirkung existieren können, so z. B. an Oxyden einerseits Stellen, welche die Dehydratation und andererseits solche, welche die Dehydrierung von Alkoholen katalysieren[57]).

Die hieraus sich ergebende Frage nach chemischen Unterschieden zwischen verschiedenen Stellen der Oberfläche desselben festen Stoffes wurde neuerdings auf folgender Grundlage weiter zu klären versucht[58]): Als „chemische" und somit auch „aktivierte", keinesfalls aber „van der Waals'sche" Adsorption ist die Adsorption sowohl von Säuren und Basen, als auch von Ionen an polar gebauten Stoffen aufzufassen. Wenn nun ein Oxyd oder Hydroxyd unter die Lösung eines hydrolysierenden Salzes gebracht wird, so wird es aus der Lösung sowohl Säure als auch Base adsorbieren. Die absolute Größe beider Adsorptionen hängt großenteils von zunächst chemisch unspezifischen Größen ab, wie von der relativen Menge des festen Stoffes, von der Konzentration der Lösung u. a. Das Verhältnis der beiden Adsorptionen dagegen ist unter vergleichbaren Bedingungen etwas chemisch Spezifisches[59]). Speziell bei amphoteren Hydroxyden und Oxyden liefert es einen Maßstab für das Verhältnis der Basen- zur Säurestärke, der je nach der Art des hydrolysierenden Salzes und des Adsorbens verschieden auszuwerten ist.

Nachdem festgestellt worden war, daß das Verhältnis der Adsorptionen von Alkali und Säure aus Alkaliphosphatlösungen zum Teil weit außerhalb der Fehlergrenze verschieden war, wenn man verschiedene Kristallarten desselben Hydroxydes verwandte (untersucht wurden die Reihen Böhmit (AlOOH)—Bayerit ($Al(OH)_3$)—Hydrargillit ($Al(OH)_3$)[58]) und γ-FeOOH—α-FeOOH[60]), und zwar bezüglich der Adsorption aus Alkaliphosphatlösungen), daß also die verschiedene Anordnung der Moleküle in der Oberfläche den chemischen Charakter der Oberfläche verändert, ergab sich als erste Folgerung, daß auch an ein und demselben Kristall verschiedene Flächenarten und verschiedenartige Kanten und Ecken sich in der Adsorption nicht nur energetisch (wegen ihrer verschiedenen Oberflächenenergie, vgl. oben) unterscheiden, sondern auch chemisch[60a]).

Wir gingen dann einen Schritt weiter und untersuchten in gleicher Weise verschieden aktive Zustände derselben Kristallart desselben Stoffes. Die betr. aktiven Zustände waren von uns früher schon auf Wärmeinhalt und Störstruktur sowie Primärteilchengröße und Primärteilchenform hin definiert worden.

Zur Untersuchung gelangten 1. eine Reihe von Präparaten, die sich hauptsächlich nur durch den Grad der unregelmäßigen Gitterstörung unterschieden (ZnO)[61]), 2. eine Reihe mit starken Unterschieden im Grad der unregelmäßigen Gitterstörung und schwachen Unterschieden in der Teilchengröße (α-Fe_2O_3)[62]) und 3. eine Reihe mit vornehmlich nur Unterschieden der Primärteilchengröße (γ-Al_2O_3)[63]). Als hydrolysierende Salze kamen Kaliumphosphate und Kaliumazetat zur Verwendung.

In allen Fällen ergaben sich ganz eindeutige Veränderungen des Adsorptionsverhältnisses Alkali/Säure mit der Stärke des aktiven Zustandes des betr. Oxydes. Sowohl unregelmäßige Gitter-

[56]) R. Fricke und G. Weitbrecht, erscheint demnächst. Oxydationsgleichgewichtsverschiebungen über röntgenographisch nicht definiertem, mit γ-Al_2O_3 stabilisiertem aktivem Eisen fanden bereits J. A. Almquist und C. A. Black, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2814, 2820 (1926). Hier spielt aber auch die Spinellbildung mit hinein (R. Schenck u. Mitarbeiter).

[57]) G. Hoover und E. K. Rideal, J. Amer. chem. Soc. **49**, 104 und 116 (1927); E. Cremer, Z. physik. Chem. Abt. A, **144**, 231 (1929); H. Adkins und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **47**, 807 (1925); **48**, 1671 (1926); **51**, 2449 (1929); vgl. auch G. M. Schwab, Katalyse (Berlin 1931), 184ff.

[58]) R. Fricke und E. v. Rennenkampff, Die Naturwissenschaften **24**, 762 (1936).

[59]) Das Gleiche gilt für die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur.

[60]) R. Fricke, F. Blaschke und C. Schmitt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1731 (1938).

[60a]) Vgl. hierzu auch P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 (1938); P. A. Thiessen und E. Beger, Kolloid-Z. **89**, 175 (1939) und andere Arbeiten aus dem Institut von P. A. Thiessen.

[61]) R. Fricke und H. Keefer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1573 (1939).

[62]) Dieselben, sowie R. Fricke, F. Blaschke und C. Schmitt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1738 (1938).

[63]) R. Fricke und H. Deifel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1568 (1939); R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 (1937).

störungen, als auch ein Übergang zu sehr kleinen Kriställchen bewirken also Veränderungen des (mittleren) chemischen Zustandes der Oberfläche.

Bezüglich der Gitterstörungen bedeutet das, daß diese sich, wie zu erwarten, auch auf die Oberfläche auswirken. Das an den Präparaten mit vornehmlich nur Teilchengrößenunterschieden erhobene Resultat läßt sich ebenfalls leicht verstehen, und zwar auf Grund des vorhin bezüglich der Form sehr kleiner Kristalle Besprochenen. Da an diesen nach Stranski und Kaischew um so weniger Flächenarten und um so „schärfere" Ecken und Kanten auftreten, je kleiner sie sind, und da auch die Zahl der Ecken und Kanten pro Gewichtseinheit mit fallender Kristallgröße steigt, so ist der an verschieden feinteiligem Material erhobene Befund eine unmittelbare Bestätigung unseres aus dem Verhalten der Oberflächen verschiedener allotroper Kristallarten gezogenen Schlusses, daß nicht nur die energetischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche eines Kristalles je nach Art der Fläche, Kante oder Ecke verschieden sind.

Es muß der weiteren Forschung überlassen bleiben festzustellen, in welcher Weise der chemische Charakter der Oberfläche mit der Lagerung der Moleküle bzw. Atome in den verschiedenen Arten von Flächen, Kanten und Ecken sowie in den gestörten Oberflächenbezirken zusammenhängt. Erfahrungen auf naheliegenden Gebieten, wie z. B. die betr. der Eigenschaften des „Bromkörpers" und des „Silberkörpers" des AgBr und ähnliche, lassen darauf schließen, daß es für die chemischen Eigenschaften der Oberfläche eines Oxydes nicht gleichgültig sein kann, ob die Metall- oder die Sauerstoffatome direkt in der Oberfläche oder von ihr abgewandt darunter liegen oder ob beide Atomarten in gleichem Maße für das Adsorbendum als nächste Nachbarn erreichbar sind. Auch durch die Art der Lagerung der Moleküle in der Oberfläche bedingte Polarisationserscheinungen werden große Bedeutung besitzen. Die Lagerungsart und ihre unmittelbaren und mittelbaren Folgen lassen also unschwer große Mannigfaltigkeiten des chemischen Charakters für die verschiedenen Arten von Flächen, Kanten, Ecken und Störbezirken voraussehen.

7. Die Sekundärstruktur.

a) Die Sekundärstruktur, d. h. die Art der Zusammenlagerung oder Verwachsung der Primärteilchen bzw. Einzelkristallite zu größeren Aggregaten umfaßt ein Gebiet, welches wissenschaftlich und technisch von außergewöhnlicher Bedeutung ist, welches aber bisher von der exakten Forschung kaum bearbeitet wurde. Das Gebiet ist so umfangreich und kompliziert, daß ich mich hier damit begnügen muß, auf einiges wenige hinzuweisen, was mir besonders wesentlich erscheint.

Das, was ich am Anfang dieses Vortrages bezüglich des Begriffes der Bauelemente realer Festkörper sagte, zeigte, daß die exakte Definition der Sekundärstruktur gewisse Schwierigkeiten macht, weil sie davon abhängt, was man als Primärteilchen ansetzt. Bei größeren Kristallen ($\gtrsim 1\,\mu$) ist ohne weiteres die Wahl zwischen dem Kristall selbst oder zwischen den ihn in den meisten Fällen aufbauenden „Mosaikblöckchen". Für die Röntgenstrahlung sind durchweg letztere die kohärenten Bereiche.

Bei den uns besonders interessierenden Mikrokristallen ($< 1\,\mu$) wird es sicher Fälle geben, in denen, wie es bisher durchweg dafür angenommen wird, die Größe der kohärenten Bereiche mit der Größe der Kristallite zusammenfällt. Doch lernten wir am Anfang dieses Vortrages bereits einen Fall kennen, wo auch sehr schön ausgebildete Mikrokristalle noch in kleinere Kohärenzbereiche unterteilt waren. Die Tatsache, daß aus röntgenographisch bestimmten mittleren Teilchengrößen berechnete Oberflächen sich in einer Reihe von weiteren Fällen als viel zu groß erwiesen (vgl. oben unter 1. und 2.), weist darauf hin, daß der Fall der dichten Verwachsung von kleinen Kohärenzbereichen zu größeren Mikrokristallen bei aktiven Festkörpern häufiger ist.

Weitgehende Aufschlüsse über die Sekundärstruktur sind von vergleichenden Teilchengrößenbestimmungen mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop zu erwarten, von denen erstere die Dimensionen der Kohärenzbereiche ergeben und letzteres einen unerreicht vollkommenen Überblick über die Sekundärstruktur zu liefern imstande ist[64]).

Ein Verfahren, welches innerhalb bestimmter Bereiche sehr stark auf die Packungsdichte, also auf die Sekundärstruktur anspricht, ist die Emaniermethode Otto Hahn's[65]), die aber gerade für diesen Zweck bisher kaum verwandt wurde. Die in neuester Zeit erfolgte Klärung wichtiger theoretischer Grundlagen dieser Methode[66]) läßt erhoffen, daß in Zukunft tiefe Einblicke in die

[64]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940); R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, loc. cit.; R. Brill, Z. Elektrochem. **46**, 500 (1940).

[65]) R. Fricke und O. Glemser, Z. physik. Chem. Abt. B, **36**, 27 (1937); R. Fricke und H. J. Bückmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1199 (1939).

[66]) S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. Abt. B, **42**, 179 (1939).

Sekundärstruktur realer Festkörper durch dieses Verfahren erarbeitet werden, wenn es mit dem röntgenographischen und dem elektronenmikroskopischen kombiniert wird[67]).

Auch von sorgfältigen pyknometrischen Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Pyknometerflüssigkeiten und von Gas als Pyknometerfüllung[68]) sind wertvolle weitere Aufschlüsse zu erwarten.

b) Die Sekundärstruktur umfaßt u. a. den ganzen technischen Begriff des „porösen Körpers" und den wissenschaftlichen Begriff der „kompaktdispersen Stoffe" [H. W. Kohlschütter[69])]. In diesen Begriffen steckt nicht nur die Frage der Herstellung genügend druckfester poröser Körper, sondern auch die Frage der Kapillarausbildung sowohl für Kapillarkondensation („Absorption" von Gasen unterhalb deren kritischer Temperatur in engen Kapillaren) als auch für die „aktivierte" Adsorption als Voraussetzung zur Kontaktkatalyse, wobei es vor allem auf die Entwicklung einer großen inneren Oberfläche ankommt, die möglichst viele aktive Stellen trägt[70]). Die neueren Untersuchungen auf diesem Gebiet haben ergeben, daß für einen kontaktkatalytisch und adsorptiv gut wirksamen Körper ein System von zwei Arten von Kapillaren erforderlich ist, nämlich weite Kapillaren, welche eine schnelle Zugänglichkeit des Inneren des festen Körpers von der Oberfläche her gewährleisten, und an die weiten anschließende enge Kapillaren, welche die hauptsächlichen Träger der großen adsorptiv und katalytisch wirksamen Oberfläche und, falls Kapillarkondensation in Frage kommt, auch hierfür der Ort sind[71]).

Diskussionsbemerkungen:

Müller (Dresden): Es wäre sehr wichtig, Änderungen der freien Energie durch Messungen von elektromotorischen Kräften in gewissen möglichen Fällen zu ermitteln. Wie weit sind die Versuche dazu gediehen? Man könnte dann auch durch Abtasten verschiedener Stellen der Elektroden verschiedene aktive Stellen erfassen. Allerdings setzt das eine besonders durchgebildete Meßmethodik voraus. Man muß sehr feine Sonden verwenden und elektrostatisch die EMKs messen, um die Elemente nicht zu polarisieren.

Solche Änderungen der freien Energien spielen auch z. B. eine Rolle bei der Messung bei Standardpotentialen z. B. beim Kupfer, wo feinzerteilte oder mit Gitterstörungen behaftete Oberflächen eine größere freie Energie besitzen und damit zu negativeren Potentialen führen.

Heß (Berlin): Herr Fricke hat auf eine überraschend große Beständigkeit von elektronenmikroskopisch sichtbaren Sekundärstrukturen bei der Umwandlung von Eisenoxyden und auf die größere Bedeutung der Sekundärstrukturen für das Verständnis der Vorgänge im festen Zustand hingewiesen. Wir sind bei Reaktionen an Fasern ebenfalls durch elektronenmikroskopische Untersuchungen auf Sekundärstrukturen gestoßen, für die sich auch eine überraschende Beständigkeit bei sogar verhältnismäßig weitgehenden Eingriffen in den Bau der Moleküle erwiesen hat. Unterwirft man z. B. Zellulosefasern einem Mahlvorgang in der Schwingmühle, dann werden die Fasern zu Teilchen zertrümmert, die im Elektronenmikroskop die in Fig. 1 wiedergegebene Sekundärstruktur erkennen lassen. Wir sehen die Aufspaltung einer Fibrille in „Grundfibrillen" von der Dicke 100 bis 750 Å, die sich durch weitere mechanische Einwirkung offenbar nicht weiter aufteilen lassen und die daher die Bedeutung von primären Grundelementen besitzen, aus denen die in jeder Faser vorgebildeten lichtmikroskopisch erkennbaren Fibrillen aufgebaut sind. Nach röntgenographischen Schätzungen beträgt die Dicke der kohärenten Bereiche in Zellulosefasern etwa 30 bis 60 Å. Trotzdem die Grundfibrillen, die die

Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von schwinggemahlenem Zellstoff; Grundfibrillen von 300 bis 750 Å Dicke (Vergrößerung 21 500:1).

[67]) W. Schröder, Z. Elektrochem. **46**, 680 (1940) und **47**, 196 (1941), sowie R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, loc. cit.

[68]) G. Graue und N. Riehl, Die Naturwissenschaften **25**, 423 (1937) und Z. anorg. allg. Chem. **233**, 365 (1937); G. Graue und H. W. Koch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 984 (1940).

[69]) Letzte Mitteilung: H. W. Kohlschütter und H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 232 (1939).

[70]) F. Krczil, Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse (Leipzig 1938).

[71]) E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939) und **93**, 129 (1940); E. Weyde und E. Wicke, Kolloid-Z. **90**, 156 (1940); H. Käding und N. Riehl, Angew. Chem. **47**, 263 (1934).

kohärenten Bereiche enthalten, nach der Mahlung noch eine sehr regelmäßige äußere Form besitzen, haben die kohärenten Bereiche sowie auch die Moleküle in diesen Bereichen durch den Mahlvorgang eine grundlegende Änderung erfahren. Die vorher gittermäßig geordneten Bezirke in den Grundfibrillen sind so stark in Unordnung geraten, daß diese Mahlprodukte im Gegensatz zu den Fasern vor der Vermahlung kein Röntgendiagramm mehr zeigen. Ferner sind die Moleküle selbst abgebaut worden, wenn man den starken bei der Mahlung erfolgenden Viskositätsabfall als einen Molekülabbau auffaßt. Wir erkennen also auch hier eine ausgeprägte Sekundärstruktur, die Vorgänge, die den kohärenten Bereich betreffen, überdauert. Wenn es im Rahmen unserer Tagung interessiert, so weise ich noch gerne auf Fig. 2 hin,

Fig. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von schwinggemahlenem Zellstoff; gekräuselte Fibrillen infolge der Schwingmahlung (Vergrößerung ebenso).

aus der das Schicksal der Grundfibrillen bei weiterer mechanischer Einwirkung hervorgeht. Die Grundfibrillen werden in erster Linie nur noch gekrümmt und verfilzen dann miteinander, so daß dicke Klumpen entstehen, durch die sich die Grundfibrillen einem weiteren Bruch senkrecht zu ihrer Längsachse infolge Dämpfung der Stöße in der Kugelmühle entziehen.

Brill (Ludwigshafen): Herr Fricke hat gezeigt, daß die ultramikroskopisch sichtbaren Nädelchen von γ-FeOOH ihr Aussehen nicht ändern beim Übergang zu γ-Fe_2O_3 und α-Fe_2O_3. Soll man diesen Befund nicht einfach als Pseudomorphosenbildung in üblichem Sinne betrachten? Auch bei diesen sind die äußerlich sichtbaren, mit Kristallflächen versehenen Partikel nicht aus Einzelkristallen, sondern aus kleineren Kristall-Individuen zusammengesetzt.

Kordes (Leipzig): Auch ich teile die Auffassung von Herrn Brill, daß die Aufrechterhaltung der Eisenoxyd-Nadeln durch die Bildung von Pseudomorphosen oder genauer Paramorphosen erklärt werden kann. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Gestalt der Nadeln erst bei der höchsten benutzten Erhitzungstemperatur, die etwa der zu erwartenden Rekristallisationstemperatur von α-Fe_2O_3 entsprach, zugunsten der Kristallgestalt von α-Fe_2O_3 verloren ging.

Hüttig (Prag): Messungen der elektromotorischen Kräfte, so wie sie Herr Friedrich Müller anregt, sind in meinem Institut von Erich Herrmann an pulverförmigem Kupfer ausgeführt worden. Als Vergleichselektrode diente das gleiche, jedoch auf 900° vorerhitzte Kupfer. Die Effekte sind gut meßbar — sie betragen beispielsweise 30 Milli-Volt. Eine Schwierigkeit dieser Beobachtungsart ist es, daß die elektromotorischen Kräfte sich mit der Zeit ändern; sie steigen zuerst rasch an und fallen dann wieder ab, um sich schließlich auf konstante Werte einzustellen. Andererseits hat man in diesen zeitlichen Veränderungen eine Beschreibung der Veränderungen im freien Energieinhalt der aktivierten Stellen, denn diese müssen den unedelsten Charakter haben und für die zur Beobachutng gelangende elektromotorische Kraft maßgebend sein. Darf man annehmen, daß die beobachteten Veränderungen nicht auf einer Veränderung dieser aktiven Stellen, sondern auf ihrer allmählichen Weglösung und damit dem elektromotorischen Wirksamwerden von weniger unedlen (weniger aktiven) Stellen beruhen, so hat man unter Zuhilfenahme des Äquivalents für die erzeugte Strommenge eine quantitative Analyse über die Menge der aktiven Stellen und der Verteilung der freien Energie über diese Stellen.

Kohlschütter (Darmstadt): Um 700° finden in α-Fe_2O_3 Vorgänge statt, die sich sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen durch schwache thermische Effekte erkennen lassen. Diese Vorgänge sind unabhängig von der Vorbehandlung oder der Ausbildungsform der Oxydpräparate. Sie sind charakteristisch für das α-Fe_2O_3-Gitter. Zweifellos sind sie wesentlich mit dafür verantwortlich, daß um 700° die Rekristallisation von α-Fe_2O_3 besonders lebhaft ist und daß dabei viele strukturelle Feinheiten von α-Fe_2O_3-Präparaten verschwinden. Die Natur dieser Vorgänge ist noch nicht aufgeklärt. Sie wird für das Verständnis derRekristallisation von α-Fe_2O_3 wichtig sein.

Fricke (Stuttgart), Schlußwort: 1. Zur Anfrage von Herrn Friedrich Müller und zu den interessanten, von Herrn Hüttig mitgeteilten Resultaten seines Mitarbeiters E. Herrmann möchte ich bemerken, daß nach unseren Erfahrungen an aktivem Gold und Kupfer solche Messungen sicher dadurch erschwert werden, daß unter Lösungsmitteln, wie z. B. bei Edelmetallen nur mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser, ungeschützte aktive Metalle sehr schnell rekristallisieren bzw. sammelkristallisieren und dadurch schnell inaktiver werden. Der von den Herren Hüttig und Herrmann beobachtete zeitliche Abfall des Potentials dürfte deshalb weniger auf einem Weglösen der aktiven Stellen, als vielmehr auf Rekristallisation beruhen.

Die im Vergleich mit Oxyden anscheinend besonders starke Neigung der Metalle zur Rekristallisation und Sammelkristallisation ist in erster Linie bedingt durch die in meinem Vortrag behandelten

außerordentlich hohen Oberflächenenergien der Metalle.

2. Zu den Diskussionsbemerkungen der Herren Brill und Kordes kann ich nur sagen, daß dem natürlich nichts im Wege steht, die in der Umwandlungsreihe γ-FeOOH—γ-Fe_2O_3—α-Fe_2O_3 für Temperaturen $\lesssim 700^0$ elektronenmikroskopisch sichtbar gemachte Beständigkeit der äußeren Kristallform des γ-FeOOH als Pseudomorphose oder Paramorphose zu bezeichnen.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Die Struktur von gefritteten Pulvern.

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 21. Juli 1941)

In den letzten Jahren haben die Methoden der „Pulvermetallurgie" oder wie man auch sagt „Sintermetallurgie" oder „Metallkeramik" sowohl von wissenschaftlichen, als auch von technischen Gesichtspunkten aus erhöhte Beachtung und Pflege gefunden. Bei diesen Verfahren wird ein feindisperses Pulver oder Pulvergemenge nach inniger Mischung unter Druck in Formen gepreßt und vorübergehend auf erhöhte Temperatur gebracht. Hierbei kann ein so starkes Zusammenbacken der Teilchen erfolgen, daß die Festigkeitseigenschaften der hierbei gewonnenen Körper denjenigen, welche nach den üblichen metallurgischen Methoden durch Gießen erhalten werden, nicht nachstehen. Als neuartig interessieren insbesondere diejenigen Verfahren, bei denen im ganzen Verlaufe keinerlei flüssige Phase — selbst in kleinsten Mengen nicht — auftritt. Da sich auf diesem Wege Gemische, welche zu keiner Bildung von chemischen Verbindungen, festen Lösungen oder Legierungen befähigt sind, zu äußerlich einheitlichen Körpern vereinigen lassen und da die Eigenschaften der so gewonnenen Körper oft in wertvoller Weise von einer bloßen Additivität der Eigenschaften der Ausgangskomponenten abweichen, so liegt hier eine beachtliche Erweiterungsmöglichkeit in der Herstellung neuer legierungsähnlicher Gebilde vor. Von grundsätzlicher Bedeutung ist es, daß diese immer noch als Gemenge anzusprechenden Produkte individuelle Eigenschaften aufweisen. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist keineswegs auf Metalle beschränkt; es lassen sich nach dem gleichen Vorgang auch die Pulvergemische aus anderen Stoffklassen, wie etwa Oyxde, Karbide, Gläser u. a., ja selbst Gemische verschiedener Stoffklassen wie z. B. von Metallen und Oxyden verarbeiten.

Selbstverständlich bleibt dieses Verfahren keineswegs nur solchen Pulvergemischen vorbehalten, welche zu einer chemischen Vereinigung oder Umsetzung bzw. Bildung von festen Lösungen nicht befähigt sind. Preßt und erhitzt man unter Vermeidung jeglichen Schmelzens Pulvergemische, deren Komponenten mit einander Legierungen bzw. chemische Verbindungen oder feste Lösungen zu bilden vermögen (also z. B. ein Gemisch von Kupfer und Zinn oder von Zinkoxyd und Chromoxyd), so ist das auf diesem Wege erreichbare endgültige Reaktionsziel das gleiche, das auf dem üblichen Wege der Legierungsbildung, also durch vollständiges Schmelzen und nachheriges Abkühlen erreicht wird. Der erste Weg führt aber über eine Reihe von präparativ erfaßbaren, wissenschaftlich und technisch interessierenden Zwischenzuständen, von denen der über die Schmelze gehende Weg nichts weiß.

Ganz abgesehen von der Frage, ob die Vorgänge des Zusammenbackens als endgültiges Reaktionsziel einer chemischen Vereinigung zustreben oder nicht, besteht hier die Aufgabe, die dabei auftretenden Zwischenzustände, ihre Aufeinanderfolge und deren Gesetzmäßigkeiten erschöpfend zu beschreiben und mit anderen Merkmalen in kausalen, womöglich zahlenmäßigen Zusammenhang zu bringen. Das ist eine sehr vielgestaltige Aufgabe, welche eine genauere Kenntnis des Frittungsverlaufes von Pulvern voraussetzt, die nur aus einer einzigen Komponente (z. B. reines Kupferpulver) bestehen. In Übereinstimmung mit anderen Forschern möge der Ausdruck „Fritten" solchen Vorgängen vorbehalten bleiben, an denen — so wie es uns hier ausschließlich interessiert — keinerlei flüssige Phase beteiligt war; im Gegensatz hierzu mögen die Vorgänge mit teilweise vorübergehendem Schmelzen als „Sintern" bezeichnet werden. Über den Verlauf des Frittens von reinen ungemischten Metallpulvern liegen eine Anzahl von Untersuchungen vor, so von Sauerwald, Trzebiatowski, Grube und Schlecht u. a. Untersuchungen an Eisenoxyd-Pulvern wurden von Hedvall, an Korund-Pulvern von Ryschkewitsch ausgeführt.

Soll der einfache, komplikationslose Frittungsverlauf zur Beobachtung gelangen, so muß das pulverförmige Ausgangsmaterial den folgenden Bedingungen in ausreichendem Maße ge-

nügen: die einzelnen Partikelchen (Kriställchen) sollen für sich betrachtet keine „Aktivitäten", d. h. keine thermodynamisch irreversiblen Fehler oder Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter aufweisen. Von ähnlichen Beweggründen geleitet, wird man die Untersuchungen zunächst an lose geschütteten und nicht etwa gedrückten und dadurch im Kristallgitter möglicherweise deformierten Pulvern vornehmen. Man wird sich ferner an solche Pulver halten müssen, welche im Verlaufe der Frittungsvorgänge keine Modifikationsumwandlungen erleiden und praktisch nicht flüchtig sind. Fremdbestandteile, namentlich solche, welche in einer Sorption gasförmiger Komponenten bestehen, sind so weit als irgendmöglich auszuschalten; da einerseits schon so geringe Mengen eines allenfalls nur an der Oberfläche anhaftenden Fremdbestandteiles, namentlich die in den tieferen Temperaturlagen einsetzenden Oberflächenvorgänge, stark beeinflussen und da andererseits die Begier, mit welcher beispielsweise selbst Luft von der Oberfläche angezogen wird, sehr groß ist, so stößt diese Forderung auf nahezu unüberwindbare experimentelle Schwierigkeiten; man wird im allgemeinen trachten müssen auf Grund einer Kenntnis dieses Einflusses ihn aus dem beobachteten Gesamtbild zu eliminieren.

Über den Verlauf eines Frittungsvorganges, der gemeinsam mit Ch. Bittner an einem sehr feinteiligen, durch elektrolytische Abscheidung gewonnenen Kupferpulver beobachtet wurde, gibt die Fig. 1 eine Vorstellung.

Verschiedene Anteile dieses Ausgangspräparates wurden in der Dauer von 2 Stunden auf verschieden hohe, konstante Temperaturen ($= t_1$) erhitzt und nach dem Abkühlen wurde von jedem Präparat die Adsorptions-Isotherme gegenüber Methanoldampf bei 20,0 Grad aufgenommen. Aus den im Gebiete höherer Gleichgewichtsdrucke angestellten Beobachtungen wurden nach dem von Zsigmondy in die Kolloidchemie eingeführten Verfahren das Volumen der Kapillaren errechnet, deren Durchmesser innerhalb bestimmter Grenzwerte liegt. In der Fig. 1 ist auf der Abszisse (untere Ränder) die Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1{}^0$ C) aufgetragen; es sind ferner auf der Abszisse (obere Ränder) die zu den Temperaturen t_1 zugehörenden Rechenwerte α aufgetragen, wobei α die Temperatur $t_1 + 273$ bedeutet dividiert durch die Schmelzpunktstemperatur (hier diejenige des Kupfers) in absoluter Temperaturzählung.

In dem unteren Teil der Fig. 1 sind auf der Ordinate die Werte von Δn aufgetragen, wobei Δn die Anzahl Millimole kondensierten Methanols bedeutet, welche bei 20° C in den Räumen Platz haben, die innerhalb eines Gramm-Atoms Kupfer ($= 63{,}57$ g) von den Kapillaren mit dem Durchmesser von 1,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (oberste Kurve), von 1,5 bis $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (zweite Kurve von oben), von 1,5 bis $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (dritte Kurve von oben) und von 1,5 bis $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (unterste Kurve) begrenzt werden. Dem entsprechend geben die Längen der Ordinatenabschnitte, welche von der obersten und der unmittelbar darunter befindlichen zweiten Kurve begrenzt werden, das Volumen der Kapillaren an, deren Durchmesser in dem Intervall $(5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm liegt) und in der gleichen Weise bezeichnen die Ordinatenabschnitte zwischen der zweiten und dritten Kurve das in den Kapillaren mit dem Durchmesser $(4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm und die zwischen der dritten und der untersten Kurve liegenden Ordinatenabschnitte das in den Kapillaren mit dem Durchmesser $(3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm liegende Volumen an.

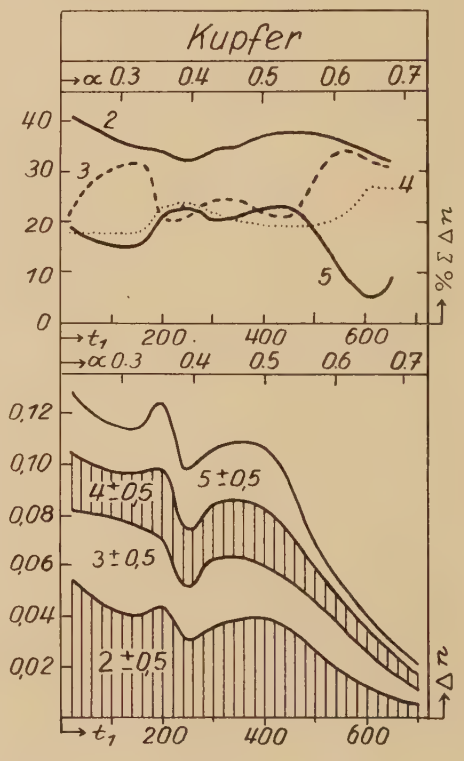


Fig. 1

Hierbei kommt es hier weniger auf eine korrekte Wiedergabe der Absolutwerte der Volumina, als auf den Richtungssinn ihrer Veränderungen im Verlaufe der Erhitzung an.

In dem oberen Teil der Fig. 1 ist auf der Ordinate der Wert Prozent $\Sigma \Delta n$ aufgetragen.

Setzt man das Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und 5,5 · 10^{-7} cm liegt = 100 Proz., so gibt die Kurve 2 von diesem Volumen die Anzahl Prozente, welche innerhalb der Kapillaren mit dem Durchmesser $(2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm liegen und in der gleichen Weise beziehen sich die Kurven 3 bzw. 4 bzw. 5 auf das Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser in dem Intervall $(3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm bzw. $(4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm bzw. $(5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm liegen.

Den Kurven des unteren Teiles der Fig. 1 entnimmt man, daß im Verlaufe der Erhitzung das Kapillarvolumen zweimal durch ein Maximum hindurchgeht, nämlich bei $\alpha = 0{,}35$ und etwa bei $\alpha = 0{,}48$. Die durch $\alpha = 0{,}35$ gekennzeichneten Aufblähungen beziehen sich auf Vorgänge, welche lediglich die Oberfläche betreffen und von denen das Gitter selbst nichts weiß. Diese Vorgänge mögen von der Desorption kleiner, an den Oberflächen haftender Gasmengen begleitet sein. Den primären Vorgang stellen bestimmt nicht diese Gasabgaben, sondern die Wandlungen in der Oberfläche dar. In der gleichen Weise wie das Pulver des Kupfers wurde auch dasjenige von Eisen, Eisen(III)-oxyd, α-Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd und Zinkoxyd untersucht. In allen diesen Fällen wurde die erste Revolution bei $\alpha = 0{,}35$ oder nur sehr wenig hiervon abweichend gefunden; es kann somit kein Zweifel bestehen, daß es sich hier um eine Charakteristik der betreffenden festen Substanz und nicht vielleicht um eine zufällige Gasabgabe handelt.

Auch die zweite bei etwa $\alpha = 0{,}48$ liegende Aufblähung wurde in analoger Weise bei den übrigen genannten Stoffen beobachtet. Hier wird durch das Maximum der beginnende Umbau des Kristallgitters angezeigt, welcher sich dann bei weiter ansteigender Temperatur in einem raschen Absinken der Größe der Kapillarvolumina auswirkt.

Die im Gebiete niederer Gleichgewichtsdrucke liegenden Teile der Adsorptions-Isothermen wurden nach Langmuir ausgewertet. Der Verlauf der Frittungsvorgänge wurde ferner durch mikroskopische und röntgenographische Untersuchungsmethoden verfolgt, und es wurden die Veränderungen des Atomvolumens, des Schüttvolumens, der Löslichkeit, der elektromotorischen Kraft, des gesamten und freien Energieinhaltes, des Adsorptionsvermögens, der chemischen Reaktivität, der katalytischen Wirksamkeit, des elektrischen Widerstandes u. a. m. beobachtet. Darüber soll in dieser Zeitschrift in der nächsten Zeit im Rahmen der zusammenfassenden Mitteilungen über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind, berichtet werden[1]).

Wenn auch bei der vorangehenden Betrachtung von Frittungsvorgängen möglichst komplikationsfreie Verhältnisse eingehalten oder vorausgesetzt wurden, so handelt es sich doch noch nicht um die eigentlichen „Ur-Vorgänge", welche diesen Erscheinungen zugrunde liegen und von denen aus eine strenge wissenschaftliche Behandlung aufgerollt werden muß. Die in den höheren Temperaturlagen beobachtbaren Erscheinungen sind eine Funktion des Zustandes der Bausteine innerhalb eines Kristallgitters. Maßgebend ist namentlich das Ausmaß der Gitter-Diffusion. Diese Erscheinungen und deren Gesetzmäßigkeit sind bestens studiert. Für praktische Zwecke sehr bewährt hat sich die von Tammann eingeführte Temperatur T_z, das ist jene Temperatur, bei welcher die Selbstdiffusion in „merklichem Ausmaße" stattfindet. Die bestdefinierte Temperatur ist auf diesem Gebiete die Temperatur T_F, bei welcher ein völliges Zusammenbrechen des Kristallgitters, also der Übergang aus Ordnung in Unordnung, das ist das Schmelzen, eintritt.

Nicht so klar und selbstverständlich sind unsere Kenntnisse über die analogen Vorgänge in der Oberfläche, welche die Frittungserscheinungen in den tieferen Temperaturlagen beherrschen. Auch hier muß eine Temperatur T_z' bestehen, bei welcher die Diffusion in der Oberfläche in merklichem Ausmaße einsetzt und eine Temperatur (oder ein schmales Temperatur-Intervall) T_F', bei welcher in der Oberfläche der Übergang aus der Ordnung in die Unordnung erfolgt. Sicher ist, daß $T_z' < T_z$ und $T_F' < T_F$ sein muß.

Ein weiterer Elementarprozeß, dessen Kinetik noch kaum eine vertieftere Grundlegung erfahren hat, ist die Vereinigung zweier Krystalle zu einem einzigen, wobei weder flüssige noch gasförmige Phasen auftreten mögen. Schließlich ist das thermodynamisch gegebene Endziel wenigstens der idealisierten Frittungsvorgänge der Einkristall.

Für eine weitgehende Förderung unserer Arbeiten auf dem vorliegenden Gebiet sind wir der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt bzw. der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft Frankfurt a. M. zu größten Danke verpflichtet.

[1]) G. F. Hüttig, I. Mitteilung: Kolloid-Z. **94**, 137 (1941); II. Mitteilung: Kolloid-Z. **94**, 258 (1941); vgl. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem., derzeit im Druck.

Diskussionsbemerkungen:

Fricke (Stuttgart): Für die Erforschung der Sekundärstruktur wäre es sehr wertvoll, die Sorption unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur des zu adsorbierenden Gases vorzunehmen, weil oberhalb der kritischen Temperatur die echte Kapillarkondensation wegfällt. Gut verwendbar wäre CO_2 wegen der bequemen Lage seiner kritischen Temperatur.

Hüttig (Prag): Dies ist eine sehr dankenswerte Anregung. Man muß hierbei allerdings damit rechnen, daß die kritischen Erscheinungen der Gase innerhalb der Kraftfelder einer Kapillaren etwas abgeändert in Erscheinung treten. Bisher hat die Darstellung der experimentell ermittelten Adsorptions-Isotherme in dem Langmuir'schen Koordinatensystem stets sehr genau die Feststellung des Punktes erlaubt, bei welchem die Adsorption in Kapillarkondensation überging.

Heß (Berlin-Dahlem): Herr Hüttig stellt die Hypothese zur Diskussion, daß bei einer Frittung ein Schmelzprozeß auftreten könnte, bei dem an der Oberfläche eines Kristalls unter Zusammenbrechen des Gitters in der äußersten Molekülschicht eine Art zweidimensionale Schmelze entsteht. Ich möchte fragen, an welcher Molekülschicht dann dieser Schmelzvorgang Halt machen soll.

Hüttig (Prag): Der für die Oberfläche angenommene, praktisch diskontinuierliche Übergang einer vorwiegend gittermäßigen Ordnung in den ungeordneten Zustand einer zweidimensionalen Flüssigkeit müßte deshalb bei wesentlich tieferen Temperaturen als der entsprechende dreidimensionale Vorgang (also der eigentliche Schmelzvorgang) auftreten, weil die in der Oberfläche liegenden Atome dank ihres geringeren Absättigungsgrades viel energiereicher sind. Aber schon bei der nächsten, unmittelbar unter der Oberfläche liegenden Netzebene fällt dieser Grund zu einem verfrühten Schmelzen größtenteils weg — und zwar ziemlich gleichgültig, ob in der unmittelbar benachbarten Oberfläche die Moleküle geordnet oder beweglich ungeordnet sind. Wahrscheinlich nimmt diese Unabhängigkeit sehr rasch mit steigender Entfernung der betrachteten Gitterebene von der Oberfläche zu, so daß der hier als zweidimensionales Schmelzen bezeichnete Vorgang sich bestenfalls auf einige wenige Gitterebenen erstrecken dürfte.

Sachse (Berlin): Von uns wurde beobachtet, daß Oxyde großer spezifischer Oberfläche und Aktivität beim Tempern der daraus hergestellten Kaltpreßlinge eine wesentlich höhere Packungsdichte erreichten als die inaktive Form des gleichen Oxyds. Auch hieraus kann man den großen Anteil der Oberfläche an dem Anlauf des Frittvorgangs erkennen.

Hüttig (Prag): Zu diesem interessanten Hinweis möchte ich hinzufügen, daß eine aus irgendeinem Grunde erhöhte Aktivität der Oberfläche gleichbedeutend ist mit einer zusätzlichen Erhöhung des Energiegehaltes der Oberflächenatome. Entsprechend dem vorhin Gesagten ist damit auch im Vergleich zu den normalen gesunden Oberflächenatomen mit einer weiteren Herabsetzung derjenigen Temperatur zu rechnen, bei welcher eine Reaktivität in merklichem Ausmaße in Erscheinung tritt.

F. H. Müller (Leipzig): Es sei hier eine zufällige Beobachtung eines der Frittung entsprechenden Vorganges erwähnt, der an pulverförmigem Polystyrol gemacht wurde. Polystyrolmehl, wie es bei Emulsionspolymerisation anfällt, ergibt bei längerem Erhitzen auf 300° eine körnige zusammengebackene Masse, die noch nicht vollkommen kompakt ist. Die mechanischen Eigenschaften dieses Produktes sind verändert, insbesondere ist die Sprödigkeit herabgesetzt. Man darf die Entstehung wohl so auffassen, daß die aufeinanderliegenden Polystyrolteilchen mit ihren Oberflächen durch die Wärmebewegung der Fadenmoleküle miteinander verfilzen (vgl. die schematische Fig. 1).

Fig. 1. Polystyrolkörnchen, die an den Berührungsstellen nach der Temperung durch Verfilzung der Fadenmoleküle miteinander „vernäht" sind.

Hüttig (Prag): Es ist dies der erste näher gekennzeichnete Fall, der mir durch die Ausführungen des Herrn Kollegen Müller über Frittungsvorgänge innerhalb organischer Substanzen bekannt wird. Für die Systematik der Frittungsvorgänge wäre es sehr wertvoll über die bei der Frittung von Polystyrolpulver aufeinanderfolgenden Zwischenzustände und dem endgültigen Reaktionsziel etwas Näheres zu erfahren — allenfalls auf Grund experimenteller Methoden, wie sie hier zur Sprache kamen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock, dem Chemischen Laboratorium der Siemens-Planis-Werke A.G. für Kohlefabrikate und dem Laboratoium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A.G.

Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes.

Von U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel.

(Eingegangen am 28. Juni 1941)

Die feinkristallinen Kohlenstoffe, zu denen die Ruße, Aktivkohlen und Kokse sowie der Retortengraphit gehören, bilden ein technisch wichtiges und interessantes Gebiet der Kolloidchemie, denn die Ausmaße ihrer Teilchen liegen zwischen der Größe der Moleküle und der im Lichtmikroskop sichtbaren Körper, aber mitten in „der Welt der vernachlässigten Dimensionen".

Die Röntgenuntersuchung hat gezeigt, daß auch diese Arten des Kohlenstoffes kristallin sind und bis auf gelegentliche Reste von Kohlenstoffverbindungen aus Graphitkristallen bestehen, deren Regelmäßigkeit nur durch eine Störung der periodischen Ordnung längs den Schichtebenen gemindert ist[1]). Die Größe dieser Kristalle ist allerdings auffallend gering, sie beträgt oft nur 20 Å.

Die Untersuchung des Adsorptionsvermögens und der katalytischen Aktivität zeigte, daß innerhalb dieser feinkristallinen Kohlenstoffe noch beträchtliche Unterschiede bestehen. So sind jene aktiven Eigenschaften der Oberfläche bei den Aktivkohlen hoch entwickelt; bei den Rußen erreichen sie noch mittlere Werte; bei Koks und Retortengraphit sind sie nahezu so geringfügig wie bei grobkristallinem Graphit. Da aber auch dieser die aktiven Eigenschaften qualitativ in gleicher Art besitzt wie die Aktivkohlen[2]), ist es nicht wahrscheinlich, daß Unterschiede in der inneren Struktur der Kristalle für das verschiedene Verhalten verantwortlich sind.

Vielmehr wurde zur Erklärung angenommen, daß ähnlich den groben Unterschieden in der äußeren Erscheinung tiefgehende Unterschiede in der Sekundärstruktur der aus den Kristallen aufgebauten Aggregate vorhanden sind, und zwar in dem Sinne, daß diese mehr oder weniger dicht gebaut sind. Die Kokse und Retortengraphit sind dichte Kohlenstoffe, deren Kristalle so eng miteinander zu Sekundäraggregaten verwachsen sind, daß die Oberfläche der weitaus meisten Kristalle nicht zur Wirkung kommen kann, weil die zu adsorbierende oder katalytisch zu beeinflussende Substanz nicht bis zu ihnen in das Innere der Aggregate eindringen kann. — Bei den Aktivkohlen sind die Kristalle dagegen so locker zusammengefügt, daß überall Kanäle und Zwischenräume den Eintritt in das Innere der Aggregate ermöglichen und daß die Oberfläche nahezu aller Kristalle zur Geltung kommt. — Die Ruße liegen nach der Struktur ihrer Aggregate zwischen diesen beiden Extremen.

Für diese Annahme brachte die Untersuchung der Graphitierung feinkristalliner Kohlenstoffe eine wertvolle Stütze. Sie ergab ganz große Unterschiede: Während die Kokse und Retortengraphit schnell zu grobkristallinem Graphit anwachsen, verläuft die Graphitierung der Ruße zögernd und bleibt bei bescheidenen Werten der Kristallgröße stehen.

Die Fig. 1 gibt dies an zwei ausgewählten Beispielen wieder. Sie zeigt die Photometerkurven[3]) der Röntgenbilder von Azetylenruß BSG und von Retortenschalen nach etwa 10stündigem Glühen auf 1300° sowie nach 2stündiger Graphitierung bei 3000° in einer CO-Atmosphäre. Das Glühen auf 1300° ändert die Kristallgröße gegenüber dem handelsüblichen Originalzustand nicht beträchtlich. Vor der Graphitierung zeigt der Azetylenruß etwas schärfere Interferenzen als der Retortengraphit. Er besitzt also etwas größere Kristalle. Nach der Graphitierung ist das Röntgenbild des Azetylenrußes nur wenig schärfer und linienreicher geworden. Die Graphitierung verlief also sehr unvollkommen. Der graphitierte Retortengraphit gibt dagegen ein Röntgenbild, das an Schärfe und Linienzahl das der natürlichen grobkristallinen Graphite erreicht. Wie der Retortengraphit verhielten sich auch die Kokse aus Petrolpech, Steinkohlenteerpech und Braunkohlenteerpech.

Da die Kohlenstoffe schon nach Glühen auf 1300° vollständig aus Graphitkristallen bestehen[4]), erfolgt das Kristallwachstum bei der Graphitierung nur durch Zusammenwachsen der vielen kleinen Kristalle zu wenigen großen Kristallen. Daß dabei die Einwirkung von Aschebestandteilen einen Einfluß besitzt, ist im all-

[1]) Vgl. U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).

[2]) U. Hofmann, Angew. Chem. **44**, 841 (1931); U. H. und W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 194 (1932).

[3]) Aufgenommen mit dem Selbstregistrier-Photometer der Firma Schmidt & Haensch.

[4]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936); K. Biastoch und U. Hofmann, Angew. Chem. **53**, 327 (1940).

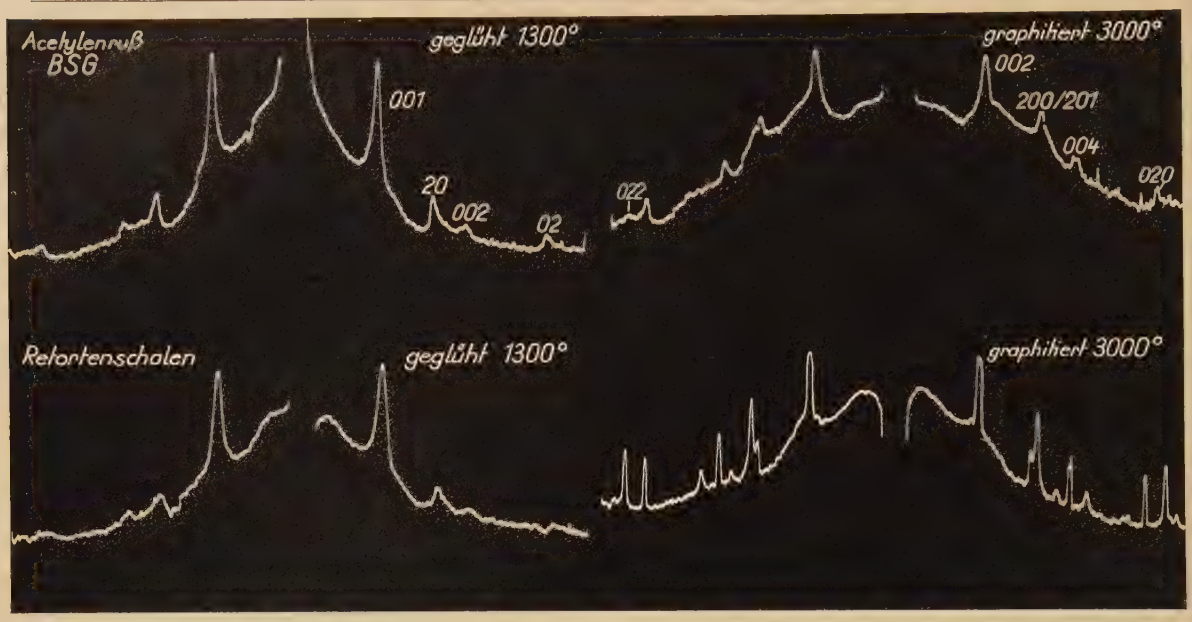


Fig. 1. Graphitierung von Azetylenruß und Retortenschalen in den Photometerkurven der Röntgenbilder.

gemeinen nicht anzunehmen[5]), im vorliegenden Fall ist sie sicher ohne Bedeutung, da alle diese Kohlenstoffe sehr wenig Asche besitzen, insbesondere sowohl die gut graphitierenden Pechkokse wie der schlecht graphitierende Azetylenruß. Dagegen drängt sich die Erklärung auf, daß die Ursache der guten Graphitierung der Kokse und Retortenschalen in ihrer dichten Struktur zu suchen ist, weil ihre eng beieinanderliegenden Kristalle leicht zusammenwachsen können zu größeren Kristallen, während dieses Zusammenwachsen um so mehr erschwert wird, je weiter die Kristalle in den Aggregaten eines locker gebauten Kohlenstoffes, wie des Azetylenrußes, auseinander liegen. In dem Ergebnis der Graphitierung darf also rückschließend wieder eine gute Bestätigung für die lockere Sekundärstruktur der Ruße und die dichte Sekundärstruktur der Retortenschalen und Kokse gesehen werden.

Die weitere Untersuchung zeigte, daß bei der Graphitierung der Ruße noch feinere Unterschiede deutlich wurden, die nähere Einblicke in die Struktur der kolloiden Aggregate dieser Kohlenstoffe gaben. Dies soll im folgenden beschrieben werden.

Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchung.

Die Spalte 3 der Tabelle I bringt die Kristallgrößen der Kohlenstoffe, die in dem früher beschriebenen Verfahren aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen ermittelt wurden. Der Auswertung wurde zugrunde gelegt, daß die Kristalle die Gestalt von sechsseitigen Prismen besitzen mit der Basisfläche parallel zu den Schichtebenen, so daß ihre Ausmaße durch Höhe und Durchmesser gegeben sind. — Aus diesen Werten errechnet sich unter Benutzung der in der Tabelle nicht aufgeführten Gitterkonstanten die in Spalte 4 angegebene Oberfläche aller in einem Gramm Kohlenstoff enthaltener Kristalle. — Zur Bestimmung der Methylenblauadsorption (Spalte 5) wurden jeweils 0,5 und 1 g Ruß mit 100 ccm einer 0,15proz. Methylenblaulösung geschüttelt und die Konzentrationsänderung der Methylenblaulösung kolorimetrisch gemessen. Bei den sehr niedrigen Werten des Flammrußes wurden zur Kontrolle 0,5 g Ruß mit 100 ccm einer 0,015 proz. Methylenblaulösung geschüttelt. Die verschiedenen Messungen gaben für jede Rußprobe eine befriedigende Übereinstimmung und zeigten dadurch, daß die adsorbierende Oberfläche der Kohlenstoffe praktisch vollkommen mit Methylenblau bedeckt war. 1 mg adsorbiertes Methylenblau entspricht ungefähr 1 qm adsorbierender Oberfläche[6]). Diese Beziehung war in früheren Untersuchungen durch vergleichende Messung der Phenoladsorption[7]) bestätigt worden.

[5]) Vgl. auch K. Arndt, Die künstlichen Kohlen (Berlin 1932), 147.

[6]) F. Paneth und A. Radu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1221 (1924).

[7]) U. Hofmann und W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 194 (1932); U. Hofmann und D. Wilm, Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 401 (1932); Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).

Tabelle I. Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchung der Graphitierung der Ruße.

1	2			3		4		5
Präparat und Vorbehandlung	Analyse in Proz.			Kristallgröße in Å		Kristalloberfläche in qm/g berechnet aus der Kristallgröße für die		Adsorb. Oberfläche gemess. a. d. Methylenblauadsorpt. i. mg/g = m²/g
	C	H	Asche	Höhe aus (001)	Durchm. aus (hk0)	Basis- u. Prismenfl.		
Azetylenruß Anacarbon Orig.	99,0	0,6	0,05	60	200	150	90	35
geglüht 10 Stdn. bei 1300°	99	—	0,27	60	200	150	90	37
graphit. 24 Stdn. bei 3000°	99	—	0,27	300	400	30	45	36
Gasruß Arrow Original	95,7	1,7	0,08	15	20	600	900	63
geglüht 10 Stdn. bei 1300°	99	—	0,14	20	35	450	500	53
graphit. 24 Stdn. bei 3000°	99	—	0,20	100	200	90	90	53
Deutscher Flammruß Original	97,1	1,3	0,01	15	25	600	700	7
geglüht 10 Stdn. bei 1300°	99	—	0,06	20	30	450	600	5
graphit. 24 Stdn. bei 3000°	99	—	0,6	>500	›› 500	< 18	‹‹ 35	8

Die Tabelle I bringt als Beispiele drei Ruße, die für verschiedene Arten typisch sind: Einen durch explosive Zersetzung von C_2H_2 hergestellten Azetylenruß Anacarbon, einen amerikanischen Gasruß Arrow und einen deutschen Flammruß. Die Analyse zeigt, daß alle Ruße schon im Originalzustand sehr hohe C-Gehalte besitzen. Nach dem Glühen auf 1300° können alle als praktisch reiner elementarer Kohlenstoff angesehen werden. Die Aschegehalte sind unbedeutend.

Im Originalzustand besitzen der Gasruß und der Flammruß sehr kleine Kristalle von $15 \times 20 \times 20$ Å³. Durch die Verkokung beim Glühen auf 1300° wachsen die Kristalle noch etwas durch Aufzehrung der letzten Kohlenstoffverbindungen auf $20 \times 30 \times 30$ Å³. Der Azetylenruß enthält entsprechend seiner hohen Darstellungstemperatur beträchtlich größere Kristalle von $60 \times 200 \times 200$ Å³, die entsprechend seiner Reinheit beim Glühen auf 1300° nicht mehr wachsen. Denn eine Vergröberung der Kristalle durch Zusammenwachsen der kleineren Kristalle zu wenigen größeren Kristallen findet bei diesen Temperaturen noch nicht in nennenswertem Maße statt[4]).

Das Adsorptionsvermögen zeigt, daß bei Azetylenruß die Oberfläche der Kristalle weitgehend freiliegt, denn die für Methylenblau zugängliche Oberfläche erreicht schon etwa $^1/_4$ der aus der Kristallgröße berechneten Oberfläche. — Der Gasruß hat ein noch höheres Adsorptionsvermögen. Seine Kohlenstoffaggregate sind also noch feiner aufgeteilt. Da seine Kristalle aber sehr viel kleiner sind, ist das Verhältnis der mit Methylenblau gemessenen Oberfläche zu der berechneten Oberfläche ungünstiger und gleich etwa $^1/_{10}$. — Flammruß hat das niedrigste Adsorptionsvermögen und ist der dichteste der hier beschriebenen Ruße. Das Verhältnis der Oberflächen beträgt nur etwa $^1/_{100}$.

In der Struktur der Aggregate bestehen also zwischen den drei Rußen beträchtliche Unterschiede. Azetylenruß und Gasruß stehen den lockeren, Flammruß den dichten Kohlenstoffen nahe.

Die Graphitierung bestätigte dieses Bild ausgezeichnet. Sie wurde ausgeführt durch 24stündiges Glühen der locker eingefüllten Ruße bei 3000° in einer CO-Atmosphäre. Die Kristalle des Azetylenrußes wachsen dabei am wenigsten. Die Kristalle des Gasrußes wachsen stärker, bleiben aber im Endergebnis hinter dem Azetylenruß zurück. Dies entspricht genau auf der einen Seite der geringeren Kristallgröße, auf der anderen Seite der feineren Aufteilung der Aggregate. Der Flammruß graphitiert am besten. Seine Interferenzen werden so scharf, daß die röntgenographische Bestimmung der Kristallgröße unmöglich wird und nur der Wert von 500 Å als untere Grenze angegeben werden kann, der aber sicher beträchtlich überschritten wird.

Noch etwas ist besonders zu beachten: Vor und nach der Graphitierung ist die Methylenblauadsorption praktisch gleich groß. Dies bedeutet aber, daß bei der Graphitierung der Ruße die Größe der für die Methylenblaulösung zugänglichen Aggregatteilchen unverändert bleibt, daß also nur die Kristalle zusammenwachsen, die schon vorher so dicht beieinander lagen, daß die Methylenblaulösung nicht mehr zwischen sie eindringen konnte, daß also

die Sekundärstruktur der Ruße durch die Graphitierung nicht verändert wird.

Nach der Graphitierung ist die aus der Kristallgröße berechnete Oberfläche praktisch ebenso groß wie die durch Methylenblau gemessene. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Kristallgröße in diesem Gebiet röntgenographisch nicht mehr sehr genau erfaßt werden kann, da die Interferenzen zu scharf werden. Insbesondere ist bei Flammruß der Wert für die aus der Kristallgröße berechnete Oberfläche sicher noch zu hoch. Die Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Oberfläche nach der Graphitierung bedeutet, daß die Oberfläche aller Kristalle jetzt für die Methylenblaulösung zugänglich ist. Alle Kristalle eines dichten Aggregatteilchens sind also bei der Graphitierung zu einem oder zu wenigen Einkristallen zusammengewachsen.

Das Kristallwachstum bei der Graphitierung ist, wie weitere Versuche zeigten, schon nach zwei Stunden praktisch beendet. Es geht also nicht über die Größe der vorher vorhandenen dichten Aggregatteilchen hinaus. Dies zeigt, daß auch bei 3000° eine Kristallvergröberung über den Dampfzustand nicht in beträchtlichem Maße erfolgt, denn diese müßte im Laufe der Zeit zu wesentlich größeren Kristallen führen.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Diese Ergebnisse lagen abgeschlossen vor, als sich die Möglichkeit bot, die Ruße auch mit dem Elektronenmikroskop zu untersuchen.

Die Aufnahmen wurden mit dem Siemens-Elektronenmikroskop angefertigt. Zur Präparierung wurden die Ruße in Xylol durch Bestrahlung mit hochfrequentem Schall aufgeteilt und die Suspension auf Folien eingedampft. Wie eine Untersuchung mit M. v. Ardenne[8]) gezeigt hatte, ist eine sorgfältige Dispergierung der Präparate die Vorbedingung für gute Aufnahmen.

Fig. 2 bringt eine Auswahl der Elektronenmikrobilder mit rund 30000facher Vergrößerung. Jedes Bild ist aus 6 bis 12 Aufnahmen ausgewählt worden und ist besonders typisch für die Rußprobe.

Die Bilder der Ruße im Originalzustand lassen den Unterschied in der lockeren Sekundärstruktur des Azetylenrußes und des Gasrußes gegenüber der dichten Sekundärstruktur des Flammrußes deutlich sichtbar werden, in Bestätigung der mit M. v. Ardenne vor kurzem veröffentlichten Aufnahmen ähnlicher Ruße[8]). — Die Flocke des Azetylenrußes ist durchsichtig aufgebaut aus locker zusammenhängenden Schnüren von kleinen Teilchen, die einen mittleren Durchmesser von 25—40 mμ besitzen. Diese einzelnen Teilchen sind die vorher beschriebenen dichten Aggregatteilchen. Am oberen linken Rand des Bildes und auf anderen Bildern sind gelegentlich gröbere Teilchen sichtbar, die auf Inhomogenität hinweisen. — Ganz ähnlich ist das Bild des Gasrußes, wenn auch hier die einzelnen Schnüre zufällig weniger deutlich getrennt erscheinen. Die Einzelteilchen sind im allgemeinen feiner mit Durchmessern zwischen 15—35 mμ. Die röntgenographisch bestimmte Kristallgröße von ca. 20 Å zeigt, daß sicher beim Gasruß diese Teilchen noch aus vielen Einzelkristallen bestehen. — Die Flocke des Flammrußes besteht aus miteinander verwachsenen kugelförmigen Teilchen von recht inhomogener Größe, die aber im Mittel sehr viel gröber sind als bei den beiden anderen Rußen und meistens Durchmesser von etwa 100 oder 250 mμ besitzen. Diese Teilchen enthalten noch Zehntausende bis Millionen von Einzelkristallen.

Die Elektronenmikrobilder bestätigen also vollkommen den oben durch indirekte Methoden gezogenen Schluß, daß Azetylenruß eine lockere Sekundärstruktur und Flammruß eine dichte Sekundärstruktur besitzen. Sie bestätigen weiter, daß der Gasruß noch etwas feiner aufgeteilt ist als der Azetylenruß.

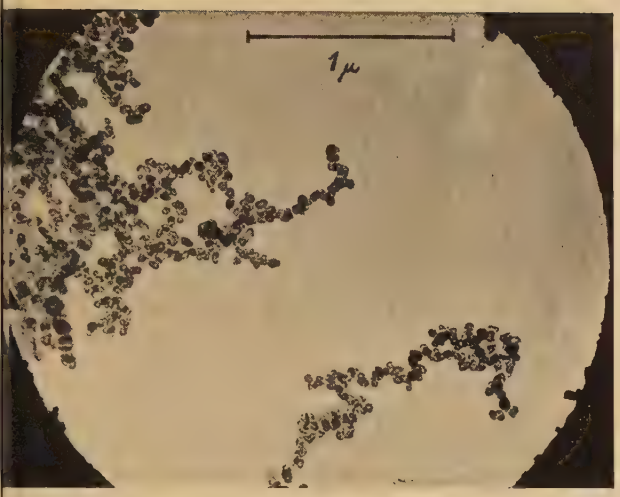
Nach der Graphitierung bleibt das Bild bei Azetylenruß und Gasruß im großen gesehen unverändert. Soweit die Kristalle zusammenwachsen, bleibt diese Verschmelzung auf die Kristalle innerhalb eines Teilchens beschränkt, so daß die Teilchengröße nicht zunimmt. Dasselbe zeigt der Flammruß. Infolge der gröberen Teilchen ist aber hier nach der Graphitierung deutlich zu sehen, daß jedes Teilchen zu einem Kristall oder wenigen übereinander liegenden Kristallen kristallisiert, wie die klar sichtbaren scharfen hexagonalen Kristallkanten erkennen lassen. Rückschließend darf auch bei Azetylenruß und Gasruß gefolgert werden, daß die nach der Graphitierung sichtbaren Einzelteilchen aus einem oder wenigen Einkristallen bestehen. Dafür spricht auch das eigenartige Funkeln der Teilchen im Elektronenmikrobild (vgl. die Abb. des Flammrußes), das stärkere Vergrößerung auch bei diesen Rußen erkennen ließ.

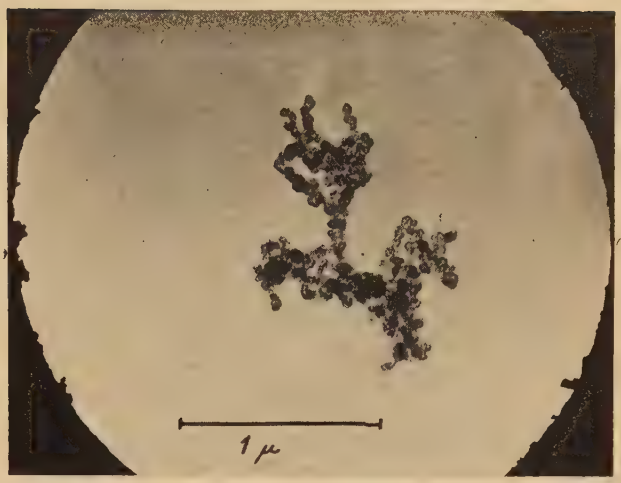
Unter dieser Voraussetzung bringt Tabelle II einen Vergleich der im Elektronenmikrobild ausgemessenen und der röntgenographisch ermittelten Kristallgröße nach dem Graphitieren. Unter

[8]) M. v. Ardenne und U. Hofmann, Z. physik. Chem. (im Druck).

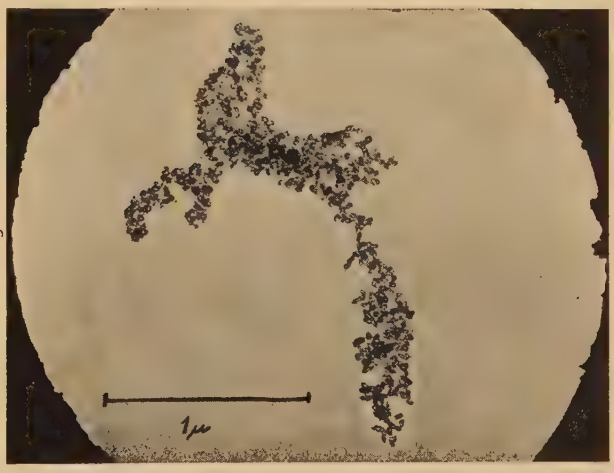
Originalzustand

24 Stunden bei 3000° graphitiert

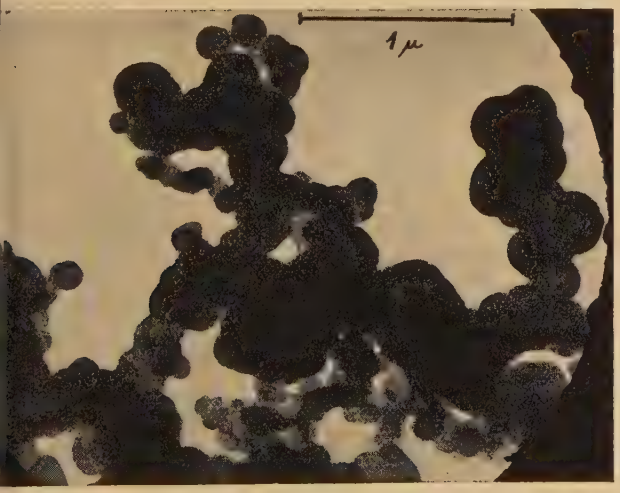


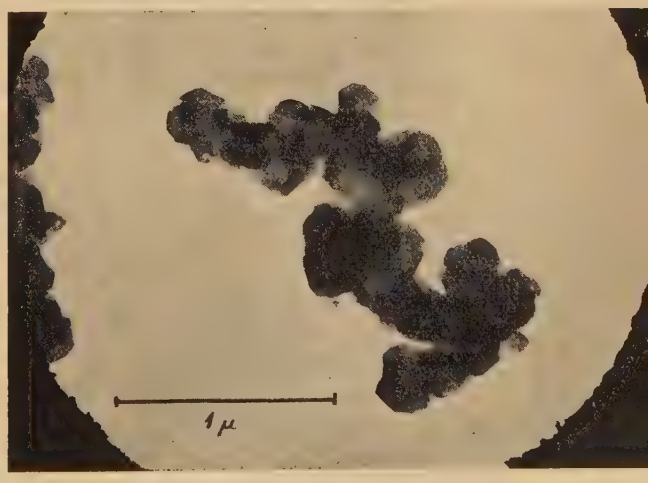


60×200 Å Azetylenruß Anacarbon 300×400 Å



15×20 Å Gasruß Arrow 100×200 Å





15×25 Å Flammruß ⟩500×⟩⟩500 Å

Fig. 2. Graphitierung von Rußen im Bild des Elektronenmikroskops.
Unter den einzelnen Bildern ist jeweils die röntgenographisch gemessene Kristallgröße angegeben.

Berücksichtigung der geringen Genauigkeit der Röntgenmethode in diesem Bereich darf man die Übereinstimmung wohl ausgezeichnet nennen.

Tabelle II. Vergleich der elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Kristallgrößen in Å.

Aus dem Elektronenmikrobild ausgemessene Durchmesser:	Aus der Breite der Röntgeninterferenzen berechnete Höhe:	Durchmesser:
Azetylenruß Anacarbon graphitiert bei 3000°		
250 — 400	300	: 400
Gasruß Arrow graphitiert bei 3000°		
150 — 350	100	: 200

Beachtlich ist bei dem Vergleich der Kristallgröße, daß das Elektronenmikrobild für sich allein zu Täuschungen führen kann. So ist es oft nicht leicht, zu entscheiden, ob die sichtbaren Teilchen Einkristalle oder kristalline Aggregate sind. Zum Beispiel sehen die Teilchen des Gasrußes vor und nach dem Graphitieren im Elektronenmikrobild recht ähnlich aus. Scharfe Kristallkanten sind auch nach dem Graphitieren nicht deutlich zu erkennen. Vor dem Graphitieren gibt die Röntgenuntersuchung aber eine Kristallgröße, die zehnmal kleiner ist als die der Teilchen des Mikrobildes. Die Teilchen sind also nur kristalline Aggregate. Es wird also im allgemeinen nötig sein, zur Auswertung der Elektronenmikrobilder auch andere Methoden, wie besonders eine eingehende Röntgenuntersuchung, zum Vergleich heranzuziehen. Dann freilich kann das Elektronenmikrobild sehr wertvoll werden.

Das Elektronenbild beweist also die volle Gültigkeit des durch die kolloidchemische Untersuchung vorher gezogenen Schlusses, daß bei der Graphitierung nur die im Inneren dicht gebauten Kristallaggregate zusammenwachsen, so daß deren Oberfläche nicht nennenswert kleiner wird. Für die Methylenblaulösung ist nur die Oberfläche der im Elektronenmikroskop einzeln sichtbaren Teilchen zugänglich. So kommt es, daß das Adsorptionsvermögen für Methylenblau sich bei der Graphitierung der Ruße praktisch nicht ändert.

Das Elektronenmikrobild erklärt besonders schön, daß die Graphitierung an der Grenze der dichten Aggregatteilchen enden muß, wenn sie wie im vorliegenden Falle nicht über den Dampfzustand gehen kann, sondern auf das Zusammenwachsen sich berührender Kristalle beschränkt ist. Es gibt einen ausgezeichneten Einblick in die Sekundärstruktur, der zugleich die technisch wichtigen Unterschiede in der Graphitierung der einzelnen Ruße anschaulich verstehen läßt.

Das Elektronenmikrobild zeigt sichtbar, daß aus jedem dichten Aggregatteilchen durch die Graphitierung ein oder wenige Einkristalle werden. Dies erklärt wieder, daß jetzt die aus der Kristallgröße berechnete und die durch die Methylenblauadsorption gemessene Oberfläche übereinstimmen.

Da bei den graphitierten Rußen die Ausmaße der Teilchen im Elektronenmikrobild mit der röntgenographisch errechneten Kristallgröße übereinstimmen, gibt das Elektronenmikrobild im Vergleich mit der Tabelle I, Spalte 4 und 5 jetzt auch eine sichere Bestätigung für die Richtigkeit der Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche mit Methylenblau. Im Falle des Flammrußes, dessen Kristallgröße röntgenographisch nicht mehr vermessen werden konnte, ergibt sich aus dem Elektronenmikrobild für die meisten Kristalle der Fig. 2 ein Durchmesser von 2000 Å und hieraus ein Wert für die Prismenflächen von 9 qm/g, der ausgezeichnet mit der Menge von 8 mg adsorbiertem Methylenblau übereinstimmt.

Die hier beschriebenen Ruße sind nur eine Auswahl aus dem untersuchten Material. Genau wie der Ruß Anacarbon verhielt sich der Azetylenruß P 1101. Dem Flammruß war der durch thermische Spaltung von Erdgas erhaltene Ruß Thermax in allem Wesentlichen ähnlich, nur daß seine Aggregatteilchen noch gröber waren. Und was besonders interessant ist, der „Deutsche Gasruß" VN 500 kam bei der Untersuchung dem amerikanischen Ruß Arrow im wesentlichen gleich. Die beiden letzten sind sogenannte aktive, für die Kautschukverarbeitung geeignete Ruße, während zum Beispiel der Flammruß inaktiv und wenig brauchbar ist. Es ist sicher, daß die lockere Struktur der Aggregate des Gasrußes hierfür von hoher Bedeutung[9]) ist, da sie eine viel feinere Verteilung der Ruße in der Kautschukmasse ermöglicht, und es zeigt sich als erfreuliches Ergebnis, daß die wissenschaftliche Prüfung eine Gleichartigkeit des deutschen Produktes in der Struktur der Kolloide dieses feinkristallinen Kohlenstoffes ergibt.

* * *

[9]) Über weitere hierfür wichtige Eigenschaften vergleiche die elektronenmikroskopische Untersuchung von Th. Schoon und H. W. Koch, Kautschuk **17**, 1 (1941) sowie auch die eben erschienene Arbeit von H. Heering, J. v. Gizycki und A. Kirseck, Kautschuk **17**, 55 (1941).

Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit Röntgengeräten unterstützt. Besondere Förderung verdanken wir der Firma Siemens-Plania-Werke und ihren Herren Dr. Adam und Dr. Höhne, sowie Fräulein Dr. Beutell. Frau Dipl.-Chem. I. Kerner und Frau E. Claussen führten einen großen Teil der röntgenographischen und kolloidchemischen Arbeiten aus.

Diskussionsbemerkungen:

Heß (Berlin): Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Teilchengrößenbestimmung nach der Röntgenmethode und durch Methylenblau-Adsorption bei Ruß scheint mir deshalb besonders bemerkenswert zu sein, weil bei der Farbstoffadsorption im allgemeinen mit drei recht unsicheren Faktoren gerechnet werden muß: unsicher ist die Raumbeanspruchung des adsorbierten Farbstoffmoleküls, unsicher ist ferner die Dicke der adsorbierten Farbstoffschicht und unsicher ist schließlich, ob die spezifische Oberfläche wirklich abgesättigt ist, d. h. ob man die aufgezogene Farbstoffmenge bei der Sättigungskonzentration für die Adsorption bestimmt hat.

(Auf den Hinweis des Vortragenden, daß diese Voraussetzungen bei Kohle sicher zutreffen, und daß er sich in seiner Methodik an die Versuche von Paneth und Radu angeschlossen hat, führt Prof. Heß folgendes aus:)

Ich habe die Versuche von Paneth und Radu an Fasern gelegentlich wiederholen lassen und festgestellt, daß hier von einer Sättigung der Adsorption nach Erreichung der bekannten Krümmung in der Adsorptionskurve noch keine Rede sein kann, sondern daß die Kurve mit zunehmender Farbstoffkonzentration in der Lösung stetig bis zu überraschend großen Farbstoffaufnahmen ansteigt. Bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen von Farbstoffen wird meistens in viel zu verdünnten Konzentrationsbereichen gemessen, um aus den Aufnahmewerten irgendwelche Schlüsse für die spezifische Oberfläche des Substrates ziehen zu können. Derartige Angaben haben namentlich im Hinblick auch auf die beiden anderen genannten Faktoren nur für relative Bestimmungen Bedeutung, vorausgesetzt, daß selbstverständlich die zu vergleichenden Stoffe unter gleichen Adsorptionsbedingungen gemessen worden sind. Im Gegensatz zu den unübersichtlichen Verhältnissen bei den Fasern überrascht die gute Übereinstimmung bei den Versuchen an Ruß, und ich halte es durchaus für möglich, daß die Verhältnisse bei den untersuchten Ruß-Proben besonders günstig lagen. Dies würde allerdings bedeuten, daß die von Paneth und Radu gemachten vereinfachenden Annahmen für die Raumbeanspruchung des adsorbierten Farbstoffmoleküls in erster Näherung zutreffen.

Brill (Ludwigshafen): Glanzkohlenstoff besteht aus sehr dicht gepackten Kristallen. Man sollte nach den Untersuchungen des Herrn Vortragenden erwarten, daß man aus größeren Glanzkohlenstoff-Splittern große Graphit-Einkristalle machen kann, was für manche Zwecke wertvoll wäre.

Fricke (Stuttgart): Bezüglich der feineren Poren wäre es sehr wertvoll, die Sorptionsversuche mit Methylenblau zu ergänzen durch solche mit H_2, CO, CO_2 usw. Höchstwahrscheinlich findet man dabei größere Oberflächen.

Hüttig (Prag): Bei welcher Temperatur tritt bei dem Kohlenstoff eine Rekristallisation in merklichem Ausmaße ein?

Hofmann (Rostock), Schlußwort: Zu der Bemerkung von Herrn Heß möchte ich darauf hinweisen, daß unsere Methylenblauwerte bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen gemessen wurden, so daß wir durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme sicher waren, die Werte der Sättigungskonzentration zu messen. Wenn die Methode bei Fasern stetig mit der Konzentration ansteigende Werte gibt, so liegt dies vielleicht daran, daß das Methylenblau mit steigender Konzentration tiefer in das Innere der Fasern eindringt, während bei den kompakten Graphitkristallen bald der Endwert durch Sättigung der Oberfläche erreicht wird. Eine weitere unabhängige Bestätigung für die Richtigkeit der mit Methylenblau an Kohlenstoff gemessenen Oberfläche gibt schließlich noch die Ausmessung der Rußteilchen mit dem Elektronenmikroskop. Natürlich darf man vom Methylenblauwert keine größere Genauigkeit erwarten, als sie etwa den in dem Referat gezeigten Tabellenwerten entspricht.

Auf die Frage von Herrn Hüttig: Die Rekristallisation wird bei Kohlenstoff im allgemeinen über 1500° deutlich merkbar.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle.

Von H. W. Kohlschütter. (Eingegangen am 10. Juli 1941)

I. Fragestellung.

Bei den aus wässerigen Lösungen gefällten Hydroxyden 3-wertiger Metalle (Fe, Cr, Al) besteht eine für die Strukturaufklärung unbequeme Kombination von Eigenschaften. Diese Stoffe sind unlöslich, amorph, feinteilig und unbeständig. Unter den verschiedenartigen Methoden, welche für die Strukturaufklärung eingesetzt werden können, sind wiederholt diejenigen Methoden hervorgetreten, die sich auf die Übergänge von neutralen zu basischen Metallsalzen und von basischen Metallsalzen zu Hydroxyden stützen. Es wird versucht, aus der Reaktionsfolge

neutrales Salz $\rightleftarrows$ basisches Salz $\rightleftarrows$ Hydroxyd

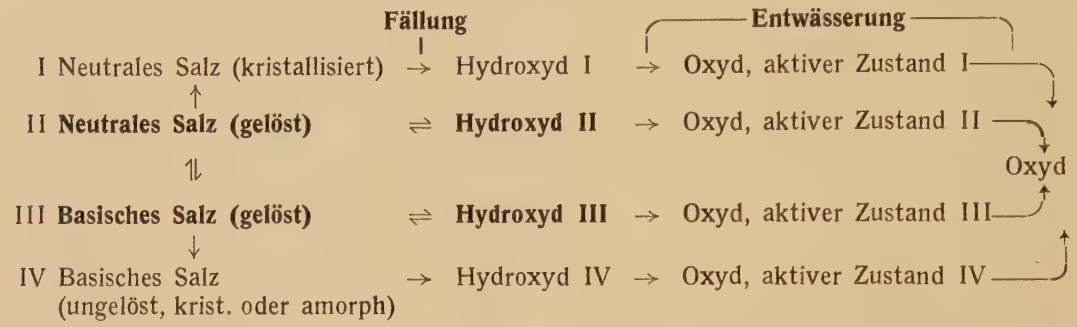
Schlüsse auf Strukturverhältnisse im Hydroxyd zu ziehen. Besonders G. Jander hat Versuche zu

dieser Frage ausgeführt. Er hat durch Diffusionsmessungen den Umfang der Aggregationsvorgänge bei der langsamen Hydrolyse von Salzen bestimmt[1]).

Bei der analogen Fragestellung in der Chemie der Hydroxyde 2-wertiger Metalle sind die experimentellen Grundlagen etwas anders. Hier lassen sich z. B. mehrere kristallisierte basische Salze mit Schichtgittern topochemisch zu laminardispersen Hydroxyden umsetzen. In diesen Fällen können Strukturbeziehungen zwischen basischen Salzen und Hydroxyden röntgenographisch bestimmt werden[2]).

II. Allgemeine Übersicht.

Tabelle I gibt eine schematische Übersicht über den allgemeinen Zusammenhang, in welchem Strukturuntersuchungen an amorphen Hydro-



xyden stehen. Sie läßt vor allem auch einige praktische Gesichtspunkte erkennen, durch welche solche Strukturuntersuchungen veranlaßt sein können: Sollen Metalloxyde in reproduzierbaren aktiven Zuständen (als Katalysatoren, Adsorbentien, Farbkörper usf.) durch Entwässerung der Hydroxyde hergestellt werden, dann müssen die Strukturunterschiede der Hydroxyde bekannt sein, die bei verschiedenen Herstellungsweisen der Hydroxyde entstehen. Für den Entwässerungsvorgang wichtige Strukturelemente der Hydroxydpräparate hängen davon ab, ob sich das Hydroxyd bildet

durch topochemische Umsetzung kristallisierter Salze (I),

durch unmittelbare Fällung aus Lösungen neutraler Salze (II),

durch Fällung aus Lösungen neutraler Salze auf dem Umweg über lösliche basische Salze (II und III),

durch Fällung aus Lösungen neutraler Salze auf dem Umweg über lösliche und unlösliche basische Salze (II, III und IV).

Bei der Fällung der Hydroxyde sind den Ausgangsprodukten I—IV die Hydroxydpräparate I—IV zuzuordnen.

Bei der Entwässerung der Hydroxyde sind den Hydroxydpräparaten I—IV die aktiven (beinahe wasserfreien) Oxydpräparate I—IV zuzuordnen. Erst nach der Rekristallisation der aktiven Oxydpräparate verschwinden die Eigenschaftsunterschiede, welche vorher die verschiedene Entstehungsweise erkennen ließen.

III. Fe-Systeme.

Die Reaktionsfolgen I—IV lassen sich in dem System Fe^{III}-Salz/Fe^{III}-Hydroxyd/Fe^{III}-Oxyd verwirklichen.

Die Reaktionsfolge I ist z. B. wichtig für die Herstellung von Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd mit Gerüststruktur. Man kann auf diesem Wege besonders einfach kompakt-disperse Präparate erhalten[3]). Dabei muß lediglich dafür gesorgt werden, daß die Umsetzung zum Hydroxyd tatsächlich in der Grenzflächenzone kristallisiertes Salz—Lauge und nicht in einer breiteren Lösungsschicht vor sich geht[4]), daß außerdem bei der Entwässerung des Hydroxyds durch Erhitzen das abgespaltene Wasser nicht sekundär mit dem noch nicht entwässerten Teil des Hydroxyds reagieren kann. Die Sekundärreaktionen würden die Gerüststruktur des Hydroxyds zerstören[5]). Bei

[1]) G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1 (1930); **200**, 257 (1931); G. Jander, W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 (1932).

[2]) W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 257 (1940).

[3]) H. W. Kohlschütter, Die wesentlichen Eigenschaften kompaktdisperser Stoffe, Kolloid-Z. **77**, 229 (1936).

[4]) H. W. Kohlschütter, L. Sprenger, H. Siecke, Topochemische Umsetzung von kristallisierten Eisensalzen, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 189 (1933); H. W. Kohlschütter, H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 232 (1939); H. Siecke, Kolloid-Z. **68**, 175 (1934); H. W. Kohlschütter, H. Nitschmann, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 45 (1936).

[5]) Reaktion von Eisenhydroxyd mit Wasser: H. W. Kohlschütter, L. Sprenger, H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 189 (1933), besonders S. 197 unten.

dem Verfahren werden ganz grobe Strukturelemente des Eisensalzes auf das Hydroxyd übertragen: Die Umsetzung läuft letzten Endes auf eine Pseudomorphosenbildung von amorphem Eisenhydroxyd nach kristallisiertem Eisensalz hinaus; d. h. die makroskopisch, mikroskopisch oder submikroskopisch abgrenzbaren Kristallgrößen des Eisensalzes bestimmen abgrenzbare Teilchen im Hydroxyd von genau derselben Größe. Für die Strukturverhältnisse im Inneren dieser Hydroxydteilchen ist nachgewiesen, daß das amorphe Eisenhydroxyd tatsächlich in kompakt-disperser Form vorliegt[6]). Unbekannt sind heute noch die Bindungsarten, durch welche die primären Hydroxydteilchen zu einem starren Gerüst verknüpft werden. Trotzdem bietet Eisenhydroxyd in dieser kompakt-dispersen Form schon praktische Vorteile vor einem aus Lösung gefällten gelartigen Hydroxyd. Das kompakt-disperse Hydroxyd läßt sich, wenn es aus einem grobkristallinen Salz entstand, wie ein grobkristalliner Niederschlag behandeln. Gleichzeitig ist es hochdispers. Unübersichtliche Flockungsvorgänge lassen sich ausschalten. Infolgedessen konnte z. B. mit Hilfe solcher Präparate nachgewiesen werden, daß die Hydroxydoberfläche durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd irreversibel verändert wird und daß diese Veränderung stärker ist als diejenige Veränderung, welche durch spontane Alterung des Hydroxyds unter Wasser bei 20° stattfindet[7]).

Die Reaktionsfolge IV ist z. B. wichtig für die Herstellung von Eisenoxydfarben. Die Farbe von α-Fe_2O_3-Präparaten setzt sich aus Reflexions- und Absorptionsvorgängen des Lichts an den einzelnen Kriställchen zusammen. Sie ist wegen der dichroitischen Eigenschaften von α-Fe_2O_3 empfindlich von der Größe und von der Form der Kriställchen abhängig. Größe und Form der Kriställchen, die bei der Entwässerung von Eisenhydroxyd unterhalb der charakteristischen Rekristallisationstemperatur von α-Fe_2O_3 (um 700°) entstehen, hängen auch von der Struktur des Hydroxyds ab. Ausgesprochen rote α-Fe_2O_3-Präparate (mit sehr kleinen und blättchenförmig ausgebildeten Kriställchen) entwickeln sich dann besonders leicht, wenn das Hydroxyd auf dem Umweg über unlösliche hochbasische Eisensulfate entstand. Erst beim Überschreiten der Rekristallisationstemperatur geht die charakteristische Form der Teilchen und damit die rote Farbe der Präparate wieder verloren[8]).

Ein Kernstück für das Verständnis aller auf Tabelle I zusammengefaßten Reaktionsfolgen bleiben die durch Fettdruck hervorgehobenen umkehrbaren Reaktionen II und III. Diese Reaktionen lehren für Eisenhydroxyd folgendes[9]):

a) Bei dem Zusatz von Lauge zu Lösungen von neutralem Eisensalz braucht die Hydroxydfällung nicht unbedingt über die Bildung von basischen Salzen zu erfolgen. Die Fällung kann auch so gelenkt werden, daß die Bildung basischer Salze gar nicht oder nur in einer für die Gesamtmasse belanglosen Nebenreaktion stattfindet. Welche Reaktionsfolge eintritt, hängt von der Fällungsgeschwindigkeit ab. Bei 20° geht die Bildung der löslichen basischen Salze langsam vor sich.

b) Eigenschaften, die zur Unterscheidung der Lösungen von neutralen und basischen Eisennitraten dienen und unmittelbar vor der Hydroxydfällung bestimmt werden können, werden unmittelbar nach der Auflösung der Hydroxyde wieder gefunden. Das heißt: Auf den Reaktionswegen II und III werden Strukturelemente der gelösten neutralen bzw. basischen Salze zu Strukturelementen der amorphen Hydroxyde. Man hat es z. B. in der Hand, die Teilchengröße der gelösten Verbindungen von molekularen bis zu kolloiden Dimensionen wachsen zu lassen und dadurch Hydroxyde mit entsprechenden Strukturelementen molekularer oder kolloider Dimensionen herzustellen. Bei diesem Verfahren kommt man zu Aussagen über Gewicht und Form abgrenzbarer Teilchen in der Salzlösung bzw. im amorphen Hydroxydniederschlag. Man kommt aber nicht zu abschließenden Aussagen über die vollständige Struktur der Hydroxyde. Es können lediglich Strukturunterschiede zwischen den Hydroxyden II und III festgestellt werden. Diese Strukturunterschiede bestehen vor dem Beginn einer Alterung der Hydroxyde. Es ist zweckmäßig, die Hydroxyde II und III als verschiedene chemische Individuen zu behandeln[10]). Es ist zunächst nicht notwendig, das Hydroxyd III als einen gealterten Zustand des Hydroxyds II aufzufassen.

---

[6]) Nachweis der kompakt-dispersen Struktur von Eisenhydroxydpräparaten: H. W. Kohlschütter, L. Sprenger, H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 189 (1933); H. W. Kohlschütter, H. Siecke, Z. Elektrochem. **39**, 617 (1933); **41**, 851 (1935), besonders S. 859; H. W. Kohlschütter, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 20 (1934).

[7]) H. W. Kohlschütter, H. Siecke, Z. Elektrochem. **41**, 851 (1935), besonders Fig. 4, S. 858.

[8]) H. Schifferdecker, Über Eisenoxydrot, Diplomarbeit (Darmstadt 1939).

[9]) H. W. Kohlschütter, E. Kalippke, Strukturelemente amorpher Eisenhydroxyde, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 249 (1939).

[10]) Vgl. G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1 (1930), besonders S. 22.

c) Die Strukturunterschiede der Hydroxyde II und III sind so grob, daß sie schon mit einfachen Hilfsmitteln qualitativ erkannt werden können[11]). Dies ist ein Vorteil für die Untersuchung der Fe-Systeme. Ein Nachteil besteht darin, daß in Lösungen basischer Eisensalze (Nitrate) Nebenreaktionen stattfinden, die bei höheren Konzentrationen raschere, bei niederen Konzentrationen langsamere Alterung der Lösungen bewirken[12]). Dadurch werden exakte Bestimmungen der Strukturelemente, insbesondere der Bindungsverhältnisse innerhalb der abgrenzbaren Teilchen und zwischen den abgrenzbaren Teilchen erschwert.

In Tabelle II sind auszugsweise einige Aussagen zusammengestellt, welche im Zusammenhang verschiedener Arbeitsrichtungen über Strukturelemente gelöster basischer Eisensalze gemacht worden sind. Mit dieser Zusammenstellung sollen keine Einzelheiten angeführt werden, die ausführlicher diskutiert werden müßten. Es sollen nur der Charakter und die Grenzen der Aussagen über Strukturelemente der gelösten basischen Salze angedeutet werden. Durch den Nachweis, daß bei der Fällung und Wiederauflösung der Hydroxyde Strukturelemente erhalten bleiben, haben diese Aussagen auch für die Diskussion der Strukturelemente in nichtgealterten Hydroxydniederschlägen Bedeutung.

Tabelle II.

1. Teilchengröße.

In Eisenperchlorat-Perchlorsäure-Natriumperchlorat-Lösungen nimmt mit steigenden p_H-Werten die Teilchengröße kontinuierlich zu. Bei jedem p_H-Wert stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Mittleres Molekulargewicht in den höchstbasischen stabilen Lösungen etwa 5000. Im p_H-Bereich 2,5—3 hebt sich das $^2/_3$-basische Salz $FeOClO_4$ als etwas beständigeres Aggregationsprodukt mit der etwa 10—12fachen Molekülgröße hervor[13]).

2. Teilchenform.

1 n Lösungen von neutralem Eisennitrat weisen auch nach langer Zeit keine Strömungsdoppelbrechung auf. Auch durch Laugezusatz frisch hergestellte $^2/_3$-basische Eisennitratlösungen sind praktisch frei von Strömungsdoppelbrechung. Lösungen, die vor der Fällung des Hydroxyds keine Strömungsdoppelbrechung zeigen, zeigen diese auch nicht nach der Wiederauflösung des Hydroxyds. D. h. die in den Lösungen und im Hydroxyd abgrenzbaren Teilchen sind praktisch isometrisch.

Nach 3—4 Tagen tritt in 1 n $^2/_3$-basischen Eisennitratlösungen Strömungsdoppelbrechung auf. Nach 4—5 Tagen trüben sich die Lösungen durch Ausscheidung von FeO(OH), Goethit. D. h. bei der Alterung der $^2/_3$-basischen Lösungen bilden sich anisodiametrische Teilchen aus. Bei der Fällung von Hydroxyd aus den gealterten Lösungen lagern sich die anisodiametrischen Teilchen in ihrer Längsrichtung aneinander. Bei der Wiederauflösung des Hydroxyds mit Säure bleiben die Teilchen aneinander haften; es liegen dann Teilchen vor, deren Form noch stärker anisodiametrisch als vor der Fällung des Hydroxyds ist[14]).

3. Zusammensetzung der Teilchen.

In Eisenperchlorat-Perchlorsäure-Natriumperchlorat-Lösungen diffundieren einheitliche Stoffe. Lösungen basischer Eisensalze verhalten sich nicht wie Gemische von neutralem Eisensalz und Eisenhydroxyd[13]).

Die eisenhaltigen Kationen können in Lösungen basischer Eisenchloride durch annähernd äquivalente Mengen der Anionen SO_4^{--}, PO_4^{---}, OH^- als schwerlösliche Salze gefällt werden[13]).

Bei der Auflösung eines Hydroxyds, welches aus der Lösung eines $^2/_3$-basischen Eisennitrates gefällt wurde, genügt $^1/_3$ der dem Hydroxyd äquivalenten Säuremenge, um sofort den Zustand der Lösung eines $^2/_3$-basischen Eisennitrates wieder herzustellen. Dieser Auflösungsvorgang ist wesentlich verschieden von der Auflösung eines Hydroxyds, das aus der Lösung eines neutralen Eisennitrates gefällt wurde. Wird ein solches Hydroxyd mit $^1/_3$ der äquivalenten Säuremenge versetzt, dann verläuft die Auflösung des Hydroxyds langsam über die primäre Bildung von neutralem Eisensalz, das sekundär mit noch ungelöstem Hydroxyd unter Bildung eines $^2/_3$-basischen Eisensalzes reagiert[14]).

Diese Erscheinungen zeigen, daß durch die Angabe der Basizität einer Eisensalzlösung (Fe:OH) unter Umständen auch die Zusammensetzung der einzelnen Fe-haltigen Teilchen (Fe:OH) annähernd richtig wiedergegeben wird.

4. Bindungsarten innerhalb der Teilchen.

Als Endprodukt der langsamen Hydrolyse von Eisensalzen erscheint FeO(OH). Daraus wird gewöhnlich gefolgert, daß die Aggregation in Lösungen basischer Eisensalze durch Kondensationsreaktionen bewirkt wird, welche zu der Ausbildung von Fe—O—Fe-Brücken führen[13]). Diese Annahme würde auch die Tatsache erklären, daß die Alterung basischer Eisennitratlösungen bei höherer Konzentration rascher als bei niederer Konzentration erfolgt[14]). Es ist jedoch zu beachten, daß diese Aussage über die Bindungsart auf einer nur summarischen Betrachtung des Fe-Systems beruht.

[11]) Einzelheiten vgl.: H. W. Kohlschütter, E. Kalippke, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 249 (1939). Reaktion der Hydroxyde mit Säure: S. 258 (letzter Absatz) bis 261. Anisodiametrische Teilchen in basischen Eisennitratlösungen: S. 261 bis 264. Flockung basischer Eisennitratlösungen: S. 264 bis 266. Thermische Entwässerung der Hydroxyde: S. 266 bis 272.

[12]) Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 249 (1939), besonders S. 262.

[13]) G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1 (1930), besonders S. 11—13. Hinweis darauf, daß bei der gewöhnlichen Hydrolyse von Eisensalzen (ohne Zusatz von großen Mengen Fremdelektrolyt) noch höhere Aggregationsstufen entstehen: S. 13 unten. Vgl. außerdem S. 14—16, 21—22 und 23ff.

[14]) H. W. Kohlschütter, E. Kalippke, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 249 (1939), besonders S. 261 bis 266, 258—261 und 262.

IV. Cr-Systeme.

Bei dem Übergang von den Fe-Systemen zu den Cr-Systemen werden in großen Zügen ähnliche Verhältnisse angetroffen[19]). In Einzelheiten bestehen quantitative oder sogar qualitative Unterschiede[20]). Unterschiede treten besonders hervor, wenn nicht allein die in Tabelle I fettgedruckten Teilreaktionen (gelöstes Salz $\rightleftarrows$ gefälltes Hydroxyd), sondern die vollständigen Reaktionsfolgen (Fällung und Entwässerung der Hydroxyde) verglichen werden.

Die Strukturunterschiede der Chromhydroxyde, welche auf den Reaktionswegen II und III, d. h. aus gelösten neutralen und basischen Salzen entstehen, sind größer als die in der Literatur häufig besprochenen Strukturunterschiede der Chromhydroxyde, welche aus den Hydratisomeren des neutralen Chromchlorids

$$\underset{\text{violett}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \qquad \underset{\text{grün}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O}$$

entstehen[21]). Sie überdauern die Trocknung der Hydroxyde und wirken sich nachhaltig bei der thermischen Entwässerung aus[22]). Dabei ist der Struktureinfluß der löslichen basischen Chromsalze auf die Entwässerungsvorgänge im Chromhydroxyd entgegengesetzt dem Struktureinfluß der basischen Eisensalze auf die Entwässerung im Eisenhydroxyd: In den alternden basischen Eisensalzlösungen ist nach dem im Abschnitt III bereits Gesagten lineare Aggregation bevorzugt; diese führt zu der Ausbildung anisodiametrischer Teilchen; dadurch wird im zugehörigen Eisenhydroxyd ein Ordnungszustand erreicht, der bei der Abspaltung von Wasser für die Kristallisation von α-Fe_2O_3 günstiger als in dem völlig ungeordneten Eisenhydroxyd mit den Strukturelementen des neutralen Eisensalzes zu sein scheint[23]). Chromhydroxydpräparate mit den Strukturelementen der basischen Chromsalze setzen dagegen bei der thermischen Entwässerung der Cr_2O_3-Kristallisation größeren Widerstand als Chromhydroxydpräparate mit den Strukturelementen neutraler Chromsalze (Nitrate) entgegen. Man kann zur Erklärung dieser Tatsache die Annahme machen, daß die Aggregationsvorgänge bei der Bildung basischer Chromsalze ungerichtet stattfinden, daß infolgedessen auch unregelmäßig vernetzte Chromhydroxyde entstehen und daß schließlich aus diesen Chromhydroxyden typisch kompakt-disperse Entwässerungsprodukte entstehen, in denen erfahrungsgemäß die Rekristallisation gegenüber der Rekristallisation in lockeren diskret-dispersen Pulvern erschwert ist[24]). Derartige Annahmen sind wahrscheinlich, aber experimentell noch nicht genügend begründet.

Die Chromhydroxyde, welche den beiden genannten Hydratisomeren des Chromchlorids zuzuordnen sind, haben besondere Beachtung gefunden, weil hier die Möglichkeit zu bestehen schien, Unterschiede in den Eigenschaften von zwei Hydroxydpräparaten auf zwei genau bekannte Salzstrukturen zurückzuführen. Die Zuordnung der Hydroxyde zu den isomeren neutralen Salzen ist aber nicht so einfach, wie es ursprünglich schien. Angenommen wurden die Beziehungen

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3,\ \text{violette Lösung} \underset{3\,H^+}{\overset{3\,OH^-}{\rightleftarrows}} \text{Hydroxyd I}$$

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O,\ \text{grüne Lösung} \underset{3\,H^+}{\overset{3\,OH^-}{\rightleftarrows}} \text{Hydroxyd II.}$$

Dieser Annahme zufolge sollte das Hydroxyd II bei der Auflösung in Säure wieder in die grüne Lösung des Salzes $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O$ übergehen. Das ist jedoch nicht der Fall. Hydroxyd I und II geben bei der Auflösung violette Lösungen, solange sie nicht von der Lösung getrennt, ausgewaschen und getrocknet worden waren[25]). Größere Unterschiede werden erst deutlich beim Auswaschen und Trocknen. Die dabei sich abspielenden Vorgänge werden in dieser Übersicht nicht betrachtet.

[19]) G. Jander, W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 (1932); H. W. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. **49**, 865 (1936).

[20]) Vgl. die tabellarische Zusammenstellung der Aggregationswerte in basischen Fe-, Cr-, Al-Salzlösungen bei R. Fricke, G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937), 534.

[21]) A. Hantzsch, E. Torke, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 60 (1932).

[22]) Experimentell bearbeitet von Dr. E. Gastinger (Darmstadt).

[23]) H. W. Kohlschütter, E. Kallipke, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 249 (1939); besonders S. 271 (Fig. 7a).

[24]) H. W. Kohlschütter, Kolloid-Z. **77**, 229 (1936), besonders S. 236.

[25]) A. Lottermoser, R. Schmied, Kolloid-Beih. **45**, 211 (1936), besonders S. 243.

V. Al-Systeme.

Eine Besonderheit in den Al-Systemen sind die $^2/_3$-basischen Lösungen von Aluminiumchlorid, welche durch Auflösen von 1 g-Atom Al mit 1 Mol HCl nach der Bruttogleichung

$$Al + HCl + H_2O = AlOCl + 3\,H$$

entstehen[26]). Zwar hebt sich bei der langsamen Hydrolyse von Fe-, Cr-, Al-Salzen die $^2/_3$-basische Stufe (1 Me^{III}:2 OH) immer etwas hervor[27]), doch besteht hier die Möglichkeit, eine stabile Lösung eines $^2/_3$-basischen, außerdem kristallisationsfähigen Aluminiumsalzes ohne Beimengung eines Fremdstoffes herzustellen. Dies erleichtert die Untersuchung der Strukturbeziehungen zwischen Aluminiumsalzen und Aluminiumhydroxyden. Das Prinzip der Untersuchung besteht wieder darin, daß zunächst einige Reaktionen verfolgt werden, die in den Al-Systemen formelmäßig beschreibbare Zustände miteinander verbinden. Es wird dann versucht, daraus Strukturelemente für die nicht gealterten Hydroxyde abzuleiten[28]).

In Tabelle III sind Beispiele der in Betracht kommenden Reaktionen zusammengestellt. Die Bruttoformeln der basischen Salze sind so geschrieben, daß das Molverhältnis neutrales Salz: Hydroxyd ersichtlich ist. Die Bruttoformeln der Hydroxyde sollen die Zugehörigkeit der Hydroxyde zu den Salzen andeuten. Es bedeutet z. B.:

$AlCl_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$ → $Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$
$^5/_6$-basisches Al-chlorid. Hydroxyd aus $^5/_6$-basischem Al-chlorid.

Vorstellungen über die Struktur der Salze und Hydroxyde dürfen mit diesen Bruttoformeln noch nicht verbunden werden.

Tabelle III.

Bildung $^2/_3$-basischer Salze

1. $3\,Al + 3\,HCl + 6\,H_2O \rightarrow AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3^{I} + 9\,H$ bei etwa 80°.
2. $3\,AlCl_3 + 6\,NaOH \rightarrow AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3^{II} + 6\,NaCl$ bei etwa 20°.
3. $AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3^{II} \rightarrow AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3^{I}$.

Bildung $^5/_6$-basischer Salze

4. $2\,(AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3) \xrightarrow{+3\,OH^-} AlCl_3 \cdot 5\,Al(OH)_3 + 3\,Cl^-$.
5. $5\,(AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3) \xrightarrow{-3\,Al^{\cdots}} 2\,(AlCl_3 \cdot 5\,Al(OH)_3) + 9\,Cl^-$.
(Bindung des $Al^{\cdots}$ als löslicher Trioxalatokomplex.)

Fällung von Hydroxyden

6. $AlCl_3 \xrightarrow{+3\,OH^-} Al(OH)_3$.
7. $2\,(AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3) \xrightarrow{+3\,OH^-} AlCl_3\,5\,Al(OH)_3 \xrightarrow{+3\,OH^-} Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$.

Auflösung von Hydroxyden

8. $3\,Al(OH)_3 \xrightarrow{+3\,HCl} AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3$, Auflösungspunkt verwischt.
9. $Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3 \xrightarrow{+3\,HCl} AlCl_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$, Auflösungspunkt scharf.
10. $Al(OH)_3 \xrightarrow{+NaOH} Al(OH)_4Na$, Auflösungspunkt ziemlich deutlich.
11. $Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3 \xrightarrow{+x\,NaOH}$ langsame Auflösung in größerem Laugeüberschuß.

Auf eine Diskussion der Reaktionen 1—11 muß in diesem Rahmen verzichtet werden. Hervorgehoben sei nur:

Bei den Reaktionen 1 und 2 entsteht $^2/_3$-basisches Salz in zunächst verschiedenen Zuständen (I und II). Die beiden Zustände werden schließlich identisch (Reaktion 3).

Reaktion 2 ist ein langsam verlaufender Vorgang. Bei schnellem Zusatz von Lauge zu Al-chlorid spielt sich nur Reaktion 6 ab. Ist einmal $^2/_3$-basisches Al-chlorid gebildet, dann führt bei weiterem Zusatz von Lauge der Weg zum Hydroxyd immer über das definierte (potentialbestimmende) $^5/_6$-basische Salz nach Reaktion 7.

Die beiden Hydroxyde, welche sich von dem neutralen und von dem $^5/_6$-basischen Al-chlorid ableiten, reagieren mit Säure und Lauge in einer spezifischen, durch ihre Strukturbeziehungen zu

[26]) W. D. Treadwell, M. Zürcher, Helv. chim. Acta **15**, 981 (1932).

[27]) Fe-Systeme: G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1 (1930), besonders S. 14. Cr-Systeme: G. Jander, W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 (1932), besonders S. 245 (Fig. 2). Al-Systeme: G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **200**, 257 (1931), besonders S. 269 (Fig. 5).

[28]) P. Hantelmann, Eigenschaften basischer Aluminiumsalze, Dissertation (Darmstadt 1941).

den Salzen verständlichen Weise. Es kann nicht gesagt werden, daß das Hydroxyd

$$Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$$

lediglich einen gealterten Zustand des Hydroxyds aus neutralem Al-Chlorid darstelle.

Gewicht und Zusammensetzung der Al-haltigen Kationen des nach Reaktion 1 entstandenen $^2/_3$-basischen Al-chlorids sind bestimmbar[29]). Sie werden durch die Formulierung

$$\begin{bmatrix} H_2O & OH & OH & OH_2 \\ H_2O\,Al & OH\,Al & OH\,Al & OH_2 \\ H_2O & OH & OH & OH_2 \end{bmatrix}^{\cdots}$$

annähernd richtig wiedergegeben. In verdünnten Lösungen sind zwar noch nicht alle Cl-Ionen abdissoziiert; das Kation enthält aber keine komplex gebundenen Cl^--Ionen. Die Formulierung ist so gewählt, daß die vom Hexahydrat

$$[Al(H_2O)_6]Cl_3$$

her bekannte Koordinationszahl des $Al^{\cdots}$-Ions gewahrt bleibt, daß die Reaktionsfähigkeit der gelösten Verbindung mit Säure einigermaßen strukturell gedeutet und daß schließlich die Erscheinungen bei der Kristallisation des $^2/_3$-basischen Salzes verständlich gemacht werden können. Diese Formulierung berücksichtigt nicht, daß sich die endgültigen Bindungen innerhalb der Teilchen stufenweise einstellen. Die Grundlagen für feinere Aussagen über Bindungsarten können hier erst durch kinetische und röntgenographische Messungen gewonnen werden. Für diese aber bietet das $^2/_3$-basische Salz geeignete präparative Grundlagen.

Bei dem Übergang vom $^2/_3$-basischen zum $^5/_6$-basischen Salz nach Reaktion 4 (Tabelle III) findet eine erhebliche Teilchenvergrößerung statt. Zumindest zwei 3-kernige Kationen treten zusammen[30]).

Die Frage, ob das Hydroxyd

$$Al(OH)_3 \text{ aus } AlCl_3$$

durch Alterung in das Hydroxyd

$$Al(OH)_3 \cdot 5\,Al(OH)_3 \text{ aus } AlCl_3 \cdot 5\,Al(OH)_3$$

übergeht, wird hier nicht berührt. Die besprochenen Strukturunterschiede der beiden Hydroxyde bestehen vor dem Beginn der Alterung der Hydroxyde.

[29]) K. Diener, Eigenschaften des basischen Aluminiumsalzes $AlOCl \cdot 3\,H_2O$, Diplomarbeit (Darmstadt 1941).

[30]) Die im Zusammenhang dieser Versuche gefundenen Teilchengrößen liegen nicht sehr entfernt von den Teilchengrößen, die G. Jander, A. Winkel bei der langsamen Hydrolyse von Al-Nitrat gefunden haben.

VI. Fällungsgeschwindigkeit — Alterung.

Im Zusammenhang der besprochenen Untersuchungen werden die Begriffe „Fällungsgeschwindigkeit" und „Alterung" gebraucht. Hierzu ist eine Erläuterung notwendig.

Lange Zeit wurde der Aufteilungs- bzw. Ordnungszustand eines einheitlichen Niederschlages aufgefaßt als die Folge einer Konkurrenz zwischen der sog. Fällungsgeschwindigkeit und Ordnungsgeschwindigkeit. M. Volmer hat diese Auffassung und diese Begriffe einer Kritik unterzogen[31]). Wenn in dem Reaktionsschema der Tabelle I von einem Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit auf die Struktur des amorphen Hydroxyds die Rede ist, dann handelt es sich dort nicht um einfache Fällungsreaktionen etwa des Typs

$$Ba^{++} + SO_4^{--} \rightarrowtail BaSO_4$$

und nicht um einfache Variationen des Konzentrationsgefälles. Es handelt sich um die Auswahl von Parallel- bzw. Folgereaktionen in einem vielseitig reaktionsfähigen System. Die Fällungsvorgänge sind dort nicht ohne weiteres mit den bisherigen Ansätzen für die Kinetik der Phasenbildung zu behandeln, weil ihnen mehrere chemische Reaktionen in der Lösung vorgelagert sind. Gerade weil dort durch die Variation der Fällungsgeschwindigkeit (des Laugezusatzes) verschiedene Reaktionen in den Vordergrund gedrängt werden, ist der Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit auf die Struktur der Hydroxyde so tiefgreifend!

Der Begriff „Alterung" ist ein Notbehelf. Er wird dann angewandt, wenn die Ursachen zeitlicher Veränderungen in einem Stoffsystem noch nicht erklärt werden können. Es ist gerechtfertigt, von der Alterung der amorphen Hydroxydniederschläge und der hochbasischen Eisennitratlösungen zu sprechen. In beiden Fällen finden zeitliche Veränderungen ohne Stoffzusätze statt. Mit Rücksicht auf den Gesamtüberblick über die verwickelte Chemie der amorphen Hydroxyde ist es jedoch zweckmäßig, nicht von Alterung zu sprechen, wenn die Reaktionen gemeint sind, welche auf Zusatz von Lauge zu Lösungen neutraler Metallsalze über die basischen Metallsalze zu den Hydroxyden führen[32]). Hier würde der Eindruck erweckt, daß diese Reaktionen immer zu Hydroxydpräparaten führen, die man (wenn auch langsamer) ebenso gut durch Alterung der schnell gefällten Hydroxyde erhalten könnte.

[31]) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).

[32]) R. Fricke, G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937): „Alterung in Lösung", S. 262, 531.

Letzteres mag in einzelnen Fällen zutreffen. Die Regel ist es nicht. Gerade das Beispiel der Aluminiumhydroxyde zeigt, daß eine viel feinere Differenzierung der Hydroxyde aus neutralen und basischen Salzen notwendig ist und daß es vorteilhaft ist, die Bildung nichtgealterter Hydroxyde getrennt von den Alterungsvorgängen in den amorphen Hydroxyden zu betrachten.

VII. Zusammenfassung.

Die Strukturaufklärung der betrachteten Hydroxyde ist nicht ausschließlich aus Gründen der Systematik notwendig. Sie ist wichtig für die Lenkung der thermischen Entwässerung, durch welche diese Hydroxyde zahlreichen Verwendungszwecken zugeführt werden.

Wählt man als Basis für die Strukturaufklärung der aus wässerigen Lösungen gefällten, nichtgealterten Hydroxyde nicht die Vorgänge der Alterung in den Hydroxyden selbst, sondern die Vorgänge in den Salzlösungen unmittelbar vor der Fällung, dann können verhältnismäßig leicht qualitative Aussagen über einige Strukturelemente gewonnen werden. In günstigen Fällen sind auch quantitative Aussagen über Gewichte und Zusammensetzung von Strukturelementen möglich. Es drängt sich aber immer mehr die Frage nach den Bindungsarten innerhalb der abgrenzbaren Teilchen auf.

Bei der Strukturaufklärung der amorphen Hydroxyde müssen wegen der vielseitigen Reaktionsfähigkeit der Stoffe selbst und ihrer Vorstufen möglichst nahe beieinander liegende stoffliche Zustände durch möglichst einfache Reaktionen miteinander in Beziehung gebracht werden.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Struktur von Seifensolen.

Von J. Stauff (Frankfurt a. M.) (Eingegangen am 28. Juni 1941)

Das Interesse, das von wissenschaftlicher Seite den Seifen entgegengebracht wird, beruht nicht allein darauf, daß die Seife ein unentbehrliches Hilfsmittel des täglichen Bedarfs ist. Wohl ist die Aufklärung der waschenden und reinigenden Wirkung von großer Bedeutung, doch nicht minder bedeutungsvoll sind die Erkenntnisse, die uns die Seifen als Modellsubstanz eines Kolloidelektrolyten vermittelt haben. Die Seifen erfüllen nämlich die Anforderungen, die man an eine leistungsfähige Modellsubstanz stellen muß: 1. Darstellbarkeit in genügender Reinheit, 2. einfacher Molekülbau in chemischer wie in physikalischer Hinsicht.

Die Seifen sind ohne allzu große Schwierigkeiten in genügender Reinheit darstellbar. Sie sind einfache chemische Körper, deren Molekülbau auch in physikalischer Hinsicht gut bekannt ist. Vorteilhaft ist ferner ihre Elektrolytnatur, so daß die experimentellen und theoretischen Methoden der Elektrolyte auf sie anwendbar sind.

Die Bedeutung der Seifen als Modellsubstanz für die Klasse der Kolloidelektrolyte liegt nun vor allem darin, daß eine große Klasse organischer Substanzen, wie z. B. Farbstoffe und Proteine, ebenfalls Kolloidelektrolyte sind. Doch lassen sich bei keinem dieser Stoffe die Eigenschaften der wässerigen Zerteilungen so weitgehend auf die Eigenschaften des Moleküls selbst zurückführen, wie bei den Seifen. Die meisten der vielfältigen Erscheinungen lassen sich zurückführen auf

1. den Bau des Moleküls,
2. die Wechselwirkungen des Moleküls mit der Umgebung,
3. das Vorhandensein eines thermodynamischen Gleichgewichts.

1. Der Bau des Moleküls.

Die chemische Konstitution der Seifen ist auf Fig. 1 dargestellt. Man hat allgemein die Erfahrung gemacht, daß diejenigen Substanzen Seifeneigenschaften aufweisen, die das allgemeine Merkmal einer langen paraffinartigen Kohlenwasserstoffkette, die an ihrem einen Ende eine polare Gruppe trägt, besitzen. Die Zahl der CH_2-

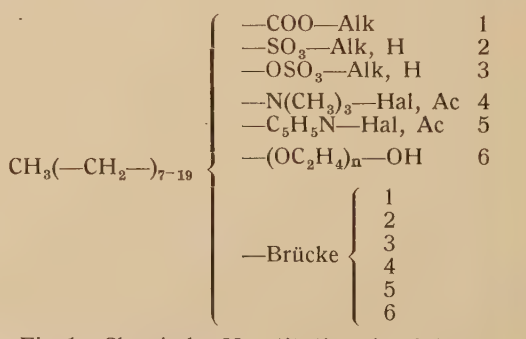


Fig. 1. Chemische Konstitution der Seifen.

Gruppen der Paraffinkette soll sich dabei zwischen 7 und 19 bewegen[1]). Die polare Gruppe ist meistens dazu befähigt, in Wasser in Ionen zu dissoziieren. Dabei kann der organische Rest entweder Anion (Fall 1—3, Fig. 1) oder Kation sein (Fall 4 und 5, Fig. 1). Die Art der Ladung des organischen Restes ist unwesentlich, die Hauptsache ist die Hydratationsfähigkeit der polaren (bzw. ionischen) Gruppe. Eine solche Hydratationsfähigkeit wird auch durch Häufung von Äthylenoxyd-Gruppen erreicht. — Die Verkoppelung der polaren Gruppen mit der Paraffinkette kann chemisch auf außerordentlich vielfältige Weise verwirklicht werden[2]). Diese Koppelungsgruppen haben aber nur den Charakter einer Brücke (vgl. Fig. 1), so daß im Prinzip nichts am Molekülaufbau geändert wird. Natürlich beeinflußt der Zwischenbau von Benzolringen, Doppelbindungen, Stickstoffgruppen usw., sowie der Anbau von Seitenketten, OH-Gruppen und anderer polarer Gruppen die Eigenschaften der Seife graduell; bei allzu großer Abweichung vom Prototyp hören dann die Seifeneigenschaften auf.

Der physikalische Bau des Moleküls ist einmal durch die sehr weitgehend durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen analoger Körper, wie Paraffine und Fettsäuren von A. Müller, K. H. Meyer und Brill, R. Kohlhaas[3]), bekannt, zum anderen aber durch gleichartige Untersuchungen an Seifen selbst durch Piper und Malkin, Thiessen und Mitarbeiter[4]). Die stabile Form eines fettsauren Salzes zeigt den in Fig. 2a schematisch dargestellten Gitteraufbau. Die langen Paraffinketten sind parallel gelagert und stehen etwas geneigt zur Grundfläche. Je zwei polare Gruppen stoßen in der Längsrichtung aneinander, desgleichen je zwei CH_3-Gruppen. Das Gitter gleicht im Prinzip vollkommen dem Gitter einer Fettsäure, so daß das besser bekannte genaue Molekülbild der Fettsäure ohne weiteres auf die Seife übertragen werden kann, wobei nur das Vorhandensein des Alkaliatoms bzw. Ions berücksichtigt werden muß. Ein Molekül, das 16 C-Atome enthält, ist in der Fig. 2b abgebildet, seine Länge beträgt nach Thiessen und Stauff

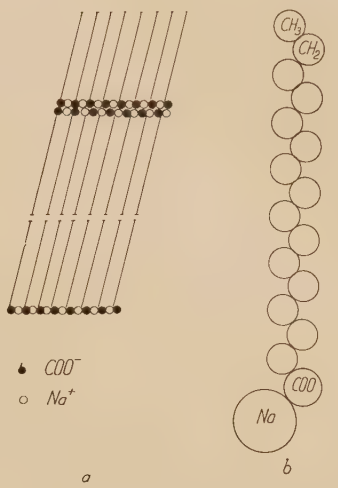


Fig. 2. Struktur einer kristallisierten Seife:
a) Kristallgitter; b) Molekülbau von Na-Palmitat.

(loc. cit.) 23 Å. Wichtig ist der Platzbedarf der Paraffinkette im Querschnitt; er beträgt nach A. Müller (loc. cit.) 18,5 (Å)[2]. Von großer Bedeutung ist, daß ein Teil des Gitters ein reines Paraffinkettengitter darstellt, während ein anderer Teil aus einem schichtartig angeordneten Ionengitter besteht. Die Bindungsarten im Gitter wechseln somit schichtweise. Das Vorhandensein des Ionenschichtengitters gibt Veranlassung zu einer gegenüber den Paraffinen und Fettsäuren erhöhten Stabilität, die sich einerseits in stark erhöhten Schmelzpunkten, andererseits in den von Thiessen und Ehrlich[5]) gefundenen genotypischen Erscheinungen äußert. Bei letzteren zeigt der Paraffinkettenteil des Gitters bereits eine starke Beweglichkeit, während die Ionenschicht noch erhalten bleibt.

2. Die Wechselwirkungen des Moleküls mit der Umgebung.

Aus den Eigentümlichkeiten des Gitterbaus ergeben sich nun wichtige Hinweise auf die Art der Kräfte, die vom Molekül ausgehen.

Der Zusammenhalt des Paraffinkettenteils des Gitters beruht auf den gleichen Kräften, die auch für den Zusammenhalt eines reinen Paraffingitters verantwortlich zu machen sind. Diese sind bekanntlich in den mit quantenmechanischen Austausch- oder Dispersionskräften bezeichneten Kräften zu suchen.

Die Ionengitterschicht verdankt ihre Existenz dagegen rein elektrostatischen Wechselwirkungen.

[1]) R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie (Leipzig 1922).

[2]) Hetzer, Textilhilfsmitteltabellen (1938).

[3]) A. Müller, Proc. Roy. Soc. A **114**, 543 (1927); **138**, 514 (1932); K. H. Meyer und R. Brill, Z. Kristallogr. **67**, 570 (1928); R. Kohlhaas, Z. Elektrochem. **46**, 501 (1940) (Zusammenfassung).

[4]) Piper und Malkin, Strukturbericht, Z. Kristallogr. III (1933—1935); P. A. Thiessen und R. Spychalski, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 435 (1931); P. A. Thiessen und J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 397 (1935).

[5]) P. A. Thiessen und E. Ehrlich, Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 453 (1933).

Von ein und demselben Molekül gehen demnach zwei verschiedene Arten von Wechselwirkungen aus, die eine hat ihren Ursprung in der Paraffinkette, die andere in der polaren Gruppe. In der Fig. 3a und b sind die Kraftfelder dieser Wechselwirkungen schematisch dargestellt.

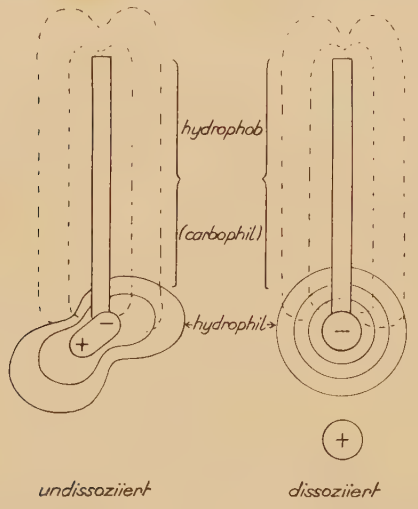


Fig. 3. Schematische Darstellung der vom undissoziierten wie vom dissoziierten Molekül ausgehenden Wechselwirkungen.

Nimmt man das Molekül selbst als Modell (Fig. 3a), so ergeben sich die beiden Wechselwirkungen als „Paraffinkettenkräfte" und als Dipolkräfte der polaren Gruppe. Es muß aber, insbesondere wenn wie hier die Eigenschaften in der Lösung zur Erörterung stehen, berücksichtigt werden, daß ein so dargestelltes Molekül für sich betrachtet nicht existenzfähig ist. Da auch bereits im Gitter Ionen vorgebildet sind, und wir aus den Eigenschaften der wässerigen Lösungen wissen, daß in ihnen ebenfalls Ionen vorliegen, genügt es, nur das Ion (Fig. 3b) zur Betrachtung heranzuziehen. Im — nicht realisierbaren — Gaszustand würden vom Ion „Paraffinkettenkräfte" und durch die Ladung bedingte Kräfte ausgehen. Die ersteren müssen sich durch eine karbophile Tendenz auszeichnen, also Vereinigung mit sich selbst suchen. Die Energie, die einem solchen Ion zukommt, läßt sich abschätzen, wenn man sich die Gitterenergie eines Ions aus Paraffinkettenenergie und elektrostatischer Bindungsenergie zusammengesetzt denkt. Die erstere ist daher etwa gleich der Sublimationswärme eines entsprechenden Paraffins und beträgt für ein Paraffin mit 16 C-Atomen etwa 20 kcal/Mol[6]). Die Energie, die zur Abtrennung eines Ions aus dem Ionenschichtengitter erforderlich ist, läßt sich unter Zugrundelegung der Struktur des Na-Palmitats nach Thiessen und Stauff (loc. cit.) zu etwa 35 kcal/Mol abschätzen. Diese Energie ist für jedes Ion, also zweimal, aufzuwenden, so daß die Gitterenergie des Na-Palmitats $2 \cdot 35 + 20 = 90$ kcal/Mol beträgt.

Bringt man ein solches Ionenpaar in Wasser, so muß noch Arbeit geleistet werden, um die Paraffinkette mit Wasser zu benetzen, denn die Grenzflächenarbeit zwischen Paraffin und Wasser beträgt nach Thiessen und E. Schoon[7]) + 25 erg/qcm, für 1 Mol beträgt sie bei einer Grenzfläche des Moleküls von etwa $3 \cdot 10^{-14}$ cm²,

$$6.06 \cdot 10^{23} \cdot 3.10^{-14} \cdot 25 = 45.10^{10} \text{ erg/Mol} \sim + 11 \text{ kcal/Mol.}$$

Andererseits wird aber durch die Wechselwirkung der Ionen mit den Wassermolekül-Dipolen ein Energiebetrag, nämlich die Hydratisierungsenergie, frei. Die Hydratisierungsenergie des Na-Ions ist bekannt, sie beträgt 99 kcal/Mol. Da sich auch die Lösungswärme des Na-Palmitats bei 20° C aus der Löslichkeitskurve von J. Stauff[8]) zu + 22 kcal/Mol errechnet, kann die Hydratisierungsenergie des Paraffinkettenions ebenfalls abgeschätzt werden. Es gilt:

$$L_w = G + B + \text{Hydr.}_{Na'} + \text{Hydr.}_{Par.}$$

(L_w = Lösungswärme, G = Gitterenergie, B = Benetzungsarbeit, Hydr._{Na} = Hydratationsenergie des Na-Ions, $\text{Hydr.}_{Par.}$ = Hydratationsenergie des Paraffinkettenions.)

$$\text{Hydr.}_{Par.} = 90 + 11 - 99 - 22 \text{ kcal/Mol.} = -20 \text{ kcal/Mol.}$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß auch in wässeriger Lösung die Größe der beiden vom Molekül ausgehenden Wechselwirkungsenergien abgeschätzt werden können. In Wasser setzt sich die Paraffinkettenenergie bei einem Ion mit 16 C-Atomen zusammen aus der „karbophilen" Energie (Sublimationswärme der Paraffinkette), die 20 kcal/Mol beträgt, und der „hydrophoben" Energie (Benetzungsarbeit) von etwa 10 kcal/Mol; zusammen 30 kcal/Mol. Die „hydrophile" Tendenz ist gleich der Hydratationsenergie von 20 kcal/Mol.

3. Gleichgewichte in Seifenlösungen.

Im Verlauf der zahllosen elektrochemischen Untersuchungen hat sich immer wieder herausgestellt, daß in den Seifenlösungen wirkliche

[6]) Landolt-Börnstein's Tabellen, 5. Aufl. (1931).

[7]) P. A. Thiessen und Elfriede Schoon, Z. Elektrochem. **46**, 170 (1940).

[8]) J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 45 (1939).

thermodynamische Gleichgewichtszustände herrschen. So hat Mc Bain[9]) Seifenlösungen wochenlang in Silbergefäßen auf konstanter Temperatur gehalten und dabei die Leitfähigkeit und den Dampfdruck der Lösungen kontrolliert, ohne jedoch einen Einfluß der Zeit zu finden. —

Anläßlich von Hydrolysemessungen an fettsauren Salzen haben wir versucht[10]), ein und dieselbe Konzentration einmal durch direkte Einwaage, ein zweites Mal durch Verdünnen und ein drittes Mal durch Eindampfen herzustellen; in allen drei Fällen hatte die Lösung die gleichen Eigenschaften. Dieses Erreichen eines Zustandes von verschiedenen Seiten ist besonders charakteristisch für das Vorliegen eines wirklichen Gleichgewichts.

4. Die verschiedenen Theorien der Seifenlösungen.

Die ersten begründeten Anschauungen über die Zusammensetzung der Seifenlösungen rühren von Mc Bain her[11]). Mc Bain kam auf Grund seiner Leitfähigkeitsmessungen zu der Überzeugung, daß kolloide Aggregate in Seifenlösungen vorhanden sein müssen. Die Leitfähigkeit zeigte mit zunehmender Konzentration einen Abfall, den er als Dissoziationsrückgang im Sinne der klassischen Theorie der Elektrolyte deutete. Nicht deutbar war jedoch zunächst das Durchlaufen eines Leitfähigkeitsminimums und ein Wiederanstieg, weshalb von ihm angenommen wurde, daß sich mit zunehmender Konzentration Aggregate aus Fettsäureionen bilden, die dank ihrer hohen Ladung eine entsprechend hohe Beweglichkeit besitzen und damit eine Erhöhung der Leitfähigkeit bedingen. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit Messungen der Dampfdruckerniedrigung nach der Taupunktsmethode kamen Mc Bain und Salmon[12]) dann zu dem Schluß, daß außer der bereits erwähnten „Ionenmizelle" noch eine andere Art von Mizellen, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen sollen, vorhanden sein müßten. Diese Mizellenart sollte völlig ungeladen sein, sie wurde mit „Neutralkolloid" bezeichnet. Durch Ultrafiltrationsversuche, Messungen der Diffusion sowie Untersuchungen in der Svedberg'schen Ultrazentrifuge[13]) kam er immer wieder zu dem Ergebnis, daß zwei Mizellenarten vorhanden sein müssen.

Als von Lottermoser und Püschel[14]) erstmalig Leitfähigkeitsmessungen nichthydrolysierender Seifen (Fettalkoholsulfate) auch bei größeren Verdünnungen ausgeführt wurden, zeigte sich, daß bereits bei sehr viel niedrigeren Konzentrationen, als Mc Bain es annahm, starke Veränderungen des Lösungszustandes der Seifen eintreten. Die Leitfähigkeit der fettsauren Salze zeigten nämlich, wie aus den verschiedensten Messungen von Ekwall[15]) hervorgeht, eine starke Beeinträchtigung durch Hydrolyse, vor allem bei großen Verdünnungen, weshalb es nicht möglich war, in diesem Konzentrationsgebiet eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Die Fettalkoholsulfate verhalten sich jedoch bei großen Verdünnungen genau wie jeder normale 1,1-wertige Elektrolyt. Die scharfen Knicke der Lottermoser'schen Leitfähigkeitskurven, die bei einer für jede Substanz charakteristischen Konzentration auftreten, konnte Hartley[16]) durch Untersuchung der Einzelbeweglichkeiten der Ionen aufklären.

Hartley stellte auf Grund dieser Ergebnisse eine neue Theorie der Seifenlösungen auf, die im Gegensatz zu Mc Bain mit der Annahme nur einer einzigen Mizellenart auskam. Diese Mizelle sollte sich bei der „kritischen" Konzentration des Leitfähigkeitsknickes bilden und aus aggregierten Ionen bestehen, die infolge starker elektrostatischer Kräfte den größten Teil der Gegenionen an ihrer Oberfläche assoziiert enthält. Die Existenz dieser Mizelle geht auch aus den verschiedensten, in keinem Zusammenhang stehenden Messungen, hervor[17]). Der große Vorteil der Hartley'schen Theorie liegt vor allem darin, sowohl die Erscheinungen der kritischen Konzentration, als auch die Mc Bain'schen Ergebnisse deuten zu können, was im wesentlichen auf Grund der neueren Theorie der Elektrolyte gelang.

Ein Nachteil der Hartley'schen Theorie ist die Diskrepanz zu den erwähnten Ergebnissen der Ultrafiltration usw. von Mc Bain, aber auch zu

[9]) J.W. Mc Bain, M. E. Laing, A. F. Titley, J. chem. Soc. London **115**, 1292 (1919).

[10]) Unveröffentlichte Versuche.

[11]) J.W. Mc Bain und M. Taylor, Z. physik. Chem. **76**, 179 (1911).

[12]) J.W. Mc Bain und C. S. Salmon, Proc. Roy. Soc. London A **97**, 44 (1920).

[13]) J.W. Mc Bain und W. Jenkins, J. chem. Soc. London **121**, 2325 (1922); J.W. Mc Bain und M. E. Laing—Mc Bain, Proc. Roy. Soc. London **199** A, 26 (1933); M. E. Laing—M Bacin, J. amer. chem. Soc. **55**, 545 (1933). Neuerdings wird von Mc Bain (Nature **145**, 702 [1940]) der Name „laminar micelle" angewendet, da dieser Mizellenart von ihm ebenfalls eine Ladung zugestanden wird.

[14]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).

[15]) P. Ekwall, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 195 (1932).

[16]) G. S. Hartley, B. Collie, C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32**, 795 (1936).

[17]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain-Salts (Paris 1936); neuere Zusammenfassung: Kolloid-Z. **88**, 22 (1939).

Feststellungen, die von Thiessen und Mitarbeitern[18]), Heß[19]) und Mitarbeitern und von Stauff[20]) bezüglich der Struktur konzentrierter Seifenlösungen gemacht worden sind. Diese Ergebnisse sprechen insofern für die Richtigkeit der ursprünglichen Mc Bain'schen Hypothese, als sie eindeutig auf das Vorhandensein zweier, sich durch ihre Größe unterscheidender Mizellenarten hinweisen. Zwar behält die Hartley'sche Theorie über die Vorgänge bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung ihre Gültigkeit, man ist jedoch vorerst gezwungen, etwa bei der Konzentration des Leitfähigkeitsminimums die Bildung einer weiteren Mizellenart anzunehmen. Als Name für die erstere wurde von Stauff die Bezeichnung „Kleinmizelle" für die letztere, die Bezeichnung „Großmizelle" vorgeschlagen[21]).

5. Die Struktur der verdünnten Seifenlösungen.

Die Struktur der Seifenlösungen läßt sich nun in den verschiedenen Konzentrationsgebieten aus den unter 1—3 angeführten Gesichtspunkten verstehen.

In den sehr verdünnten Lösungen — unterhalb der kritischen Konzentration — sind die Ionengruppen für die Lösungseigenschaften maßgebend. (Im Falle einer zur Hydrolyse neigenden Gruppe wie der COO^--Gruppe, sind die Lösungen hydrolysiert.)

Das Wasser zeigt jedoch höchstwahrscheinlich eine Einwirkung auf die Paraffinketten. Wegen ihrer freien Drehbarkeit und ihrer Tendenz, dem Wasser eine möglichst geringe Grenzfläche entgegenzusetzen, ist anzunehmen, daß sie sich weitgehend zusammenknäueln[22]). Ein experimenteller Nachweis ist dafür jedoch bis jetzt noch nicht erbracht worden.

[18]) P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 309 (1931); P. A. Thiessen, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 457 (1931).

[19]) K. Heß und Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937).

[20]) J. Stauff, Naturwiss. **27**, 213 (1939); Kolloid-Z. **83**, 224 (1939).

[21]) Die Namen wurden ursprünglich gewählt, um ihren Unterschied von der Struktur der Mc Bain-schen Mizellen darzustellen. Neuerdings wird von Mc Bain (Nature **145**, 702 [1940]) der Name „laminar micelle" für die 2. Mizellenart angewendet, da er sie ebenfalls als geladen ansieht; in diesem Falle ist Mc Bain's „laminar micelle" mit der Großmizelle identisch.

[22]) Ein möglicher Anhaltspunkt ist die Tatsache, daß sich aus den in Kapitel 2 angegebenen energetischen Daten ein etwas zu hoher Wert für die molekulare Löslichkeit des Na-Palmitat errechnet. Bei Knäuelung würde die Paraffinkettenenergie etwas erniedrigt, was dann zu einem größenordnungsmäßig richtigen Wert führt.

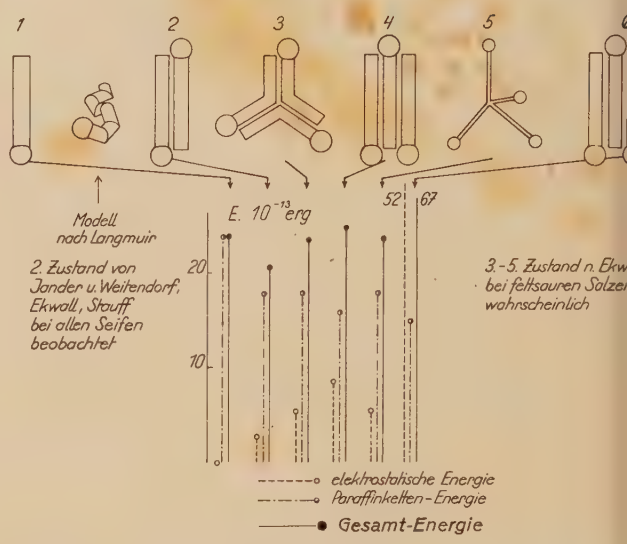


Fig. 4. Struktur der Seifenlösungen im Gebiet unterhalb der kritischen Konzentration. Vergleich der verschiedenen Energiepotentiale untereinander.

In der Fig. 4 ist schematisch dargestellt, welche Möglichkeiten es für die Paraffinkettenionen gibt, ihre karbophilen und hydrophoben Kräfte zu betätigen, womit nicht gesagt sein soll, daß das sämtliche Möglichkeiten sind.

Neben der Knäuelung wäre zunächst die Zusammenlagerung zweier Ionen zu einem Doppelion eine Möglichkeit zur teilweisen Absättigung der Paraffinkettenkräfte. Der Aggregationstendenz entgegen wirkt die Abstoßung der gleichgeladenen Ionenköpfe. Weitere denkbare Zusammenlagerungen von 3 und 4 Ionen zeigen die Anordnungen 3—6 der Fig. 4. Natürlich lassen sich die Kombinationen beliebig fortsetzen.

Um zu einem qualitativen Vergleich der Wahrscheinlichkeit dieser Anordnungen zu kommen, wurden die Energiepotentiale in der Weise abgeschätzt, daß bei der Zusammenlagerung zweier Paraffinketten eine Verminderung der Paraffinkettenenergie um ein Viertel ihres ursprünglichen Wertes angenommen wurde. Die elektrostatische Arbeit wurde unter Berücksichtigung der DK des Paraffins berechnet, was sicher eher begründet ist, als die Heranziehung der DK des Wassers, wie es Hartley[23]) durchgeführt hat. Die gesamte potentielle Energie stellt sich dann als Differenz der beiden genannten Energien dar und besitzt für jede Anordnung in Fig. 4 die gezeigten Größen.

Es ist interessant, daß das Doppelion ein besonders geringes Energiepotential aufweist; dieser

[23]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain-Salts (Paris 1936).

Zustand ist auch experimentell von verschiedener Seite mit Sicherheit nachgewiesen worden. [Vgl. die Arbeiten von Jander und Weitendorf, P. Ekwall, Stauff[24]).] Ekwall[25]) kommt allerdings zu dem Ergebnis, daß in Lösungen fettsaurer Salze auch noch dreifache und vierfache Ionen auftreten; dies ist vor allem deswegen möglich, weil bei den fettsauren Salzen, als schwachen Elektrolyten, ein Dissoziationsrückgang denkbar wäre, der die elektrostatische Arbeit herabsetzt.

Die Bildung der Doppelionen müßte, entsprechend ihrer Energieverminderung, dem MWG gehorchen und entsprechend der Zahl der daran beteiligten Komponenten konzentrationsabhängig sein. Dies wurde auch tatsächlich beobachtet[24, 25]).

6. Die Struktur der Seifenlösungen oberhalb der kritischen Konzentration.

Die Existenz eines Aggregates, das aus einer größeren Anzahl Ionen besteht, ist zu verstehen, wenn man die hierbei eintretende große Verminderung potentieller Energie berücksichtigt. Nimmt man mit Hartley[26]) an, daß die Zusammenlagerung in der auf Fig. 5 gezeigten Weise erfolgt, so wird hierbei ziemlich die gesamte Paraffinkettenenergie frei, denn mit dem Wasser stehen nur die sowieso hydratisierten Ionengruppen in Berührung.

Der Radius einer solchen Kleinmizelle beträgt nach Hartley und Runnicles[27]) bei einem Paraffinkettenion von 16 C-Atomen etwa 30 Å, was die Länge des Ions um etwa 6 Å übersteigt und sicherlich der Hydrathülle zuzuschreiben ist. Der wirkliche Radius dürfte etwa gleich der doppelten Molekülläuge, also 24 Å sein. In einer Kugel von diesem Radius ließen sich, wenn man für den Platzbedarf der Paraffinkette

$$I = 18{,}5 \cdot 24 = 444$$

setzt:

$$\frac{4/3\,\pi r^3}{I} \sim 120$$

Ionen unterbringen.

Doch kann man diese Angabe nur als sehr grobe Schätzung, die nur die Größenordnung angibt, ansehen, in Wirklichkeit muß man noch die Sperrigkeit der Paraffinketten berücksichtigen, auch sind die Zahlenangaben unzureichend. Der

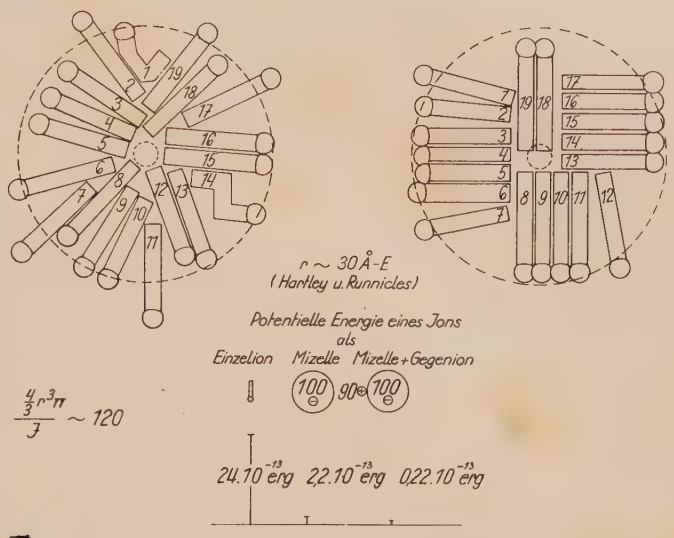


Fig. 5. Struktur der Kleinmizellen (Schema).

Methode, die Zahl durch Ausprobieren des Modells zu erfassen, haftet natürlich ebenfalls sehr viel Willkürlichkeit an. Mangels ausreichender experimenteller Unterlagen kann daher die Modellkonstruktion, insbesondere was Gestalt und Feinbau anbetrifft, weder direkt noch indirekt bewiesen werden.

Wegen der radial nach innen wirkenden Paraffinkettenkräfte und der entgegengesetzt wirkenden abstoßenden elektrostatischen Kräfte hält Hartley die Kugelgestalt für die einzig mögliche Gleichgewichtslage. Aus dieser Anschauung heraus ergibt sich dann auch der in Fig. 5 gezeichnete Feinbau einer radialen Anordnung der Paraffinketten. Man kann hiergegen einwenden, daß diese Substanzen nach den Ergebnissen über die Struktur flüssiger Paraffinkettenverbindungen von Stewart und Morrow[28]), eine Parallelorientierung ihrer langen Ketten in ziemlich großen Bereichen aufweisen. Warum sollte also die Struktur der Kleinmizelle von dem anscheinend für die gesamte Körperklasse gültigen Prinzip abweichen? — Es wäre daher durchaus denkbar, daß der Feinbau der Mizelle etwa dem in der Fig. 5 gezeichneten Schema entspräche. Man kann allerdings diesem Modell wieder entgegenhalten, daß die Verhältnisse im Kontinuum der Flüssigkeit nicht notgedrungen den Verhältnissen im Diskontinuum „Mizelle—wässerige Lösung" zu entsprechen brauchen und weiterhin die elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden müssen, doch kann eine wirkliche Entscheidung nur ein direkt die Struktur erfassendes Experiment erbringen.

[24]) G. Jander und F. Weitendorf, Z. angew. Chem. **47**, 197 (1934); P. Ekwall, Kolloid-Z. **77**, 320 (1936); **85**, 16 (1938); **92**, 141 (1940); J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 55 (1938); **178**, 107 (1940).

[25]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **94**, 42 (1941).

[26]) Loc. cit.

[27]) G. S. Hartley und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. London A **168**, 420 (1938).

[28]) G. W. Stewart und R. M. Morrow, Physic Rev. **30**, 232 (1927).

Etwas mehr wissen wir über die Struktur der Mizellengrenzfläche. Diese besteht aus den Ionenköpfen, ist hydratisiert und enthält einen großen Teil der Gegenionen infolge elektrostatischer Wechselwirkung als relativ dichte Ionenwolke im Lösungsraum nahe der Grenzfläche angereichert; dies geht aus dem Auftreten eines starken Wien-Effektes [Malsch und Hartley[29])] und eines Hochfrequenzeffektes der Leitfähigkeit hervor [Schmid und Larsen[30])].

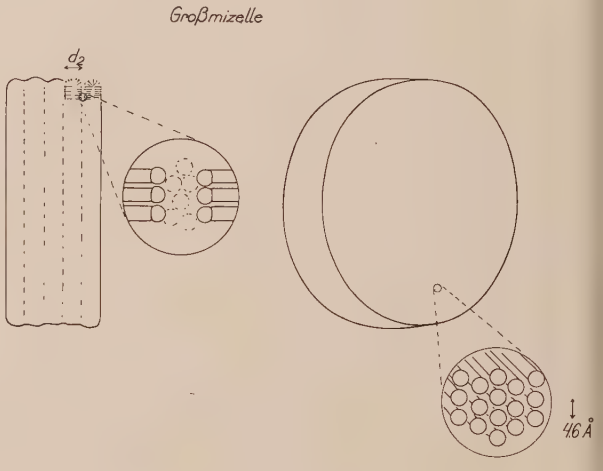
Die potentielle Energie eines Paraffinkettenions in einer rund 100 Ionen enthaltenden Mizelle ist gegenüber einem einzelnen Ion stark erniedrigt. Nimmt man an, daß bei der Mizellbildung praktisch alle Paraffinkettenenergie der beteiligten Ionen frei wird, so steht dem Betrag von 30 kcal/Mol bzw. $24 \cdot 10^{-13}$ erg/Mol nur die elektrostatische Arbeit von 3,5 kcal/Mol bzw. $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ erg/Mol gegenüber, so daß die Differenz etwa $^1/_{20}$ der ursprünglichen potentiellen Energie beträgt. (Dies gilt für ein Ion mit 16 C-Atomen.) Da jedoch durch Assoziation von 80—90 Proz. der Gegenionen noch mehr Energie frei wird, erniedrigt sich dieser Betrag noch um ein weiteres.

Die Bildung der Mizellen müßte entsprechend ihres Energieunterschiedes, wenn nicht durch ein heterogenes Gleichgewicht, dann doch durch das MWG zu beschreiben sein. Dies ist tatsächlich der Fall[31]).

Wie ist es nun möglich, daß außer diesem, gegenüber dem Einzelion bereits so auf niedrigem Energieniveau befindlichen Zustand der Kleinmizelle, noch ein weiterer Zustand auftritt? Dieser Zustand — die Großmizelle — stellt nichts anderes als einen weiteren Schritt der Aggregation auf den Endzustand des Kristallgitters dar. Da die Wechselwirkung der Paraffinketten sich bereits bei der Bildung der Kleinmizelle ausgewirkt hat, kann eine Ursache zur weiteren Aggregation nur in einer Betätigung der Ionengruppe zu suchen sein. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Konzentration eine immer weiter zunehmende Assoziation der Gegenionen an der Kleinmizellengrenzfläche stattfindet. Diese muß zwangsläufig auch die Hydratation im zurückdrängenden Sinne beeinflussen, so daß die Möglichkeit der Bildung von Dipolen (vgl. Fig. 3) an der Grenzfläche gegeben ist. Beim Zusammenlagern solcher Kleinmizellen wird durch Absättigung der in den gegenseitigen Grenzflächen befindlichen Dipolen wieder Energie frei, wodurch das neu entstandene Aggregat gegenüber der Kleinmizelle stabiler wird. An der endgültigen Zusammenlagerung zum Kristall werden die Mizellen durch die Hydratation der polaren Gruppen gehindert.

Diese aus den Modellvorstellungen abgeleiteten Anschauungen werden nun, im Gegensatz zu der Kleinmizellenstruktur, durch ein weitgehendes experimentelles Material gestützt. Es sind vor allem die Röntgenuntersuchungen konzentrierter Seifenlösungen, die von Krishnamurti, Heß und Gundermann, Heß, Philippoff und Kiessig und von Stauff[32]) ausgeführt wurden; sie erlauben weitergehende Rückschlüsse auf die Struktur der Großmizellen zu ziehen.

In Fig. 6 ist schematisch dargestellt, wie man sich eine Großmizelle nach den bisherigen Ergebnissen vorstellen kann. Das Röntgenbild zeigt



a) Querschnitt; b) perspektive Darstellung.
Fig. 6. Struktur der Großmizellen:

zwei Interferenzen, eine ist dem doppelten Längsabstand zweier Moleküle, die andere dem seitlichen Abstand zuzuordnen (vgl. Fig. 6). Der Unterschied zum Seifenkristall besteht nun darin, daß erstens der Längsabstand mit der Konzentration der Lösung variiert und zweitens, daß der Reflex des seitlichen Abstands der Lage und Breite dem Reflex einer flüssigen Fettsäure genau entspricht. Daraus folgt, daß die polaren Gruppen immer noch hydratisiert sind, denn die Veränderung des Gitterabstandes mit der Konzentration ist

[29]) Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 321 (1934).

[30]) G. Schmid und E. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938).

[31]) Nähere Einzelheiten erscheinen demnächst. (Z. f. Elektrochem.)

[32]) K. Krishnamuri, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **3**, 209, 307 (1928); K. Heß und Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937); K. Heß, W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939); J. Stauff, Naturwiss. **27**, 213 (1939); Kolloid-Z. **89**, 224 (1939).

nur durch Zwischenlagerung des Wassers zwischen die polaren Schichten denkbar. Das Auftreten eines breiten Reflexes für den seitlichen Abstand — an Stelle von mehreren scharfen des Kristalls, läßt auf eine hexagonale dichteste Packung der Paraffinketten schließen, die sich nach den Ergebnissen von A. Müller[33]) im Zustand der Rotation befinden. Bedenkt man, daß durch die noch in der Großmizelle vorhandene Hydratation der polaren Gruppen die Gitterenergie dieses Gebildes im Gegensatz zu der des Seifenkristalls von der Größenordnung eines Paraffin- bzw. Fettsäuregitters sein muß, so ist dieses Verhalten ohne weiteres verständlich (vgl. die vorangegangenen Überlegungen).

Die Gestalt der Großmizelle muß als blättchenförmig angesehen werden, denn Heß und Gundermann fanden bei Röntgenaufnahmen an strömenden Solen eine Aufspaltung nur der Röntgeninterferenzen, die dem Längsabstand der Moleküle entsprechen. Dieses Ergebnis fordert eine Anordnung der Moleküle in Richtung der Normalen eines Blättchens.

Für die Größe lassen sich nur ungefähre Mindestangaben machen, denn man kann folgern, daß zur Hervorbringung eines Röntgenbildes mindestens 5—7 Identitätsperiodem vorhanden sein müssen. Das bedeutet für den Längsabstand von etwa 50 Å, daß in dieser Richtung — also in Richtung der Blättchennormalen — die Großmizelle mindestens eine Ausdehnung von 250 Å = 25 mμ hat. Wegen der Blättchengestalt müßten in den beiden anderen Richtungen die Ausdehnungen ein Vielfaches von 25 mμ, beispielsweise 200 bis 300 mμ betragen.

Da auch der Grund zur Bildung der Großmizellen in einem Energieunterschied zwischen Klein- und Großmizelle zu suchen ist, muß sich das zwischen beiden einstellende Gleichgewicht grundsätzlich durch das MWG beschreiben lassen. Hierbei wäre besonders darauf hinzuweisen, daß Gleichgewichte dynamisch aufzufassen sind; eine Nichtberücksichtigung dieser Tatsache kann zu Schwierigkeiten des Verständnisses der je nach der Konzentration verschiedenen Hydratation der Großmizellen führen.

Auf diese Weise läßt sich somit zeigen, daß die Eigenschaften der Seifenzerteilungen, das Auftreten der verschiedenen Mizellenarten, ihre Größe, Feinbau und Gestalt sowie in weitem Maße auch ihr Verhalten zwanglos durch das Molekülmodell verstanden werden können. Damit erweist sich aber auch die Brauchbarkeit und Wichtigkeit der Erforschung der Seifenlösungen, die ihre Rolle als Modellsubstanz kolloider Elektrolyte mit vollem Recht spielen.

Zusammenfassung.

Die Struktur der Seifenlösungen kann weitgehend auf die Gestalt des Seifenmoleküls, auf seine Wechselwirkung mit der Umgebung und das Vorhandensein eines thermodynamischen Gleichgewichts zurückgeführt werden.

Die Molekülgestalt ist als zickzackförmige Kohlenwasserstoffkette, deren eines Ende eine polare Gruppe trägt, durch verschiedene röntgenographische Untersuchungen bekannt geworden.

Die Eigenschaften des Moleküls gehen aus den sehr verdünnten wässerigen Lösungen und aus dem Verhalten des festen Zustandes der kristallinen Seifen hervor, insbesondere seine Wechselwirkungen mit gleichgearteten Molekülen.

Zahllose elektrochemische und andere Untersuchungen erweisen das Vorliegen thermodynamisch definierter Gleichgewichtszustände der Seifen-„Sole".

Das Gebiet der Seifenlösungen verdankt seine eigentümliche Struktur dem Vorhandensein von Mizellen. Diese stellen Zusammenlagerungen von Molekülen zu Aggregaten begrenzter Größe dar und verkörpern einen Gleichgewichtszustand zwischen der aggregierenden Tendenz der Kohlenwasserstoffketten und der lösenden Tendenz der polaren bzw. ionischen Gruppen.

Das Auftreten verschiedener Arten von Mizellen, ihre Größe und Gestalt, ihr Feinbau und ihr Verhalten ergeben sich zwanglos aus den angeführten Molekülеigenschaften.

[33]) A. Müller, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **138**, 514 (1932).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen.

Von H. Kießig (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Die röntgenographische Untersuchung konzentrierter Seifenlösungen erwies den gittermäßig geordneten Aufbau der Seifenmizelle und lieferte zahlenmäßige Grundlagen für die Entwicklung anschaulicher Vorstellungen von der Struktur von Seifenlösungen. Die Röntgenaufnahmen von Seifenlösungen zeigen nicht das Bild normaler Flüssigkeitsdiagramme, sondern es treten schärfere Interferenzen auf. Diese mizellaren Lösungen zeigen zwei Interferenzringe. Fig. 1 zeigt die Röntgenaufnahme einer 18,7proz. Na-Oleat-Lösung bei einem Filmabstand von 40 mm.

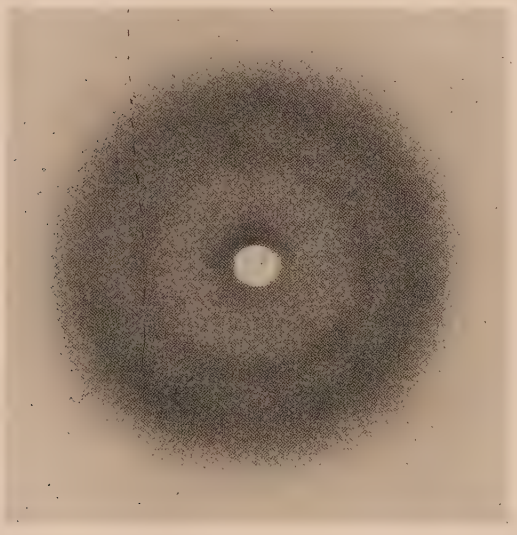


Fig. 1. Röntgeninterferenz J_S einer 18,7proz. Lösung von Natrium-Oleat in Wasser ($d_S = 4{,}4$ Å, Filmabstand = 40 mm, CuKα-Strahlung).

Die Mizellinterferenz liegt innerhalb des Wasserringes; sie hat einen Netzebenenabstand von 4,4 Å und ist unabhängig von der Kettenlänge der untersuchten Seife. Diese Interferenz ist dem Seitenabstand der Moleküle zuzuordnen. Im Vergleich zum Wasserring ist die Linienbreite geringer. Fig. 2 zeigt die nahe am Durchstoßpunkt gelegene Interferenz der gleichen Na-Oleat-Lösung bei einem Filmabstand von 200 mm, also fünfmal so großem Abstand als bei der vorigen Aufnahme. Auch alle folgenden Röntgenaufnahmen sind in diesem Abstand aufgenommen. Diese Interferenz mit $d = 78$ Å weist eine für eine Flüssigkeit bemerkenswerte Schärfe auf und ist noch in zweiter Ordnung zu erkennen. Der Netzebenenabstand dieser Interferenz ändert sich mit der Kettenlänge der Seifenmoleküle. Um zu

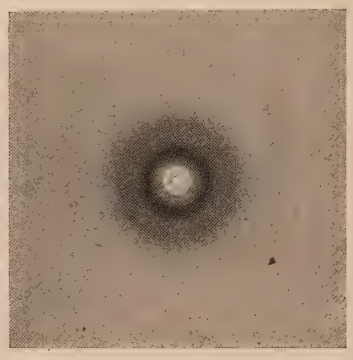


Fig. 2. Röntgeninterferenz J_l einer 18,7proz. Lösung von Natriumoleat in Wasser ($d_l = 78{,}0$ Å, Filmabstand = 200 mm, auch bei allen folgenden Röntgenaufnahmen).

einem Bild vom Aufbau des mizellaren Zustandes zu gelangen, muß man die Struktur vom festen Na-Oelat mit heranziehen. Eine Aufnahme von festem Na-Oleat bei gleichem Filmabstand zeigt

Fig. 3. Röntgeninterferenzen des großen Netzebenenabstandes von festem Natriumoleat ($d = 44{,}3$ Å) in 1., 2. und 3. Ordnung.

Fig. 3, die den großen Netzebenenabstand mit 44,3 Å in den drei ersten Ordnungen erkennen läßt. Der Netzebenenabstand des festen Oleats ist also wesentlich kleiner als der der Na-Oleat-Mizelle. Die Anordnung der Moleküle im festen Zustand ist durch das Schema im nächsten Bild (Fig. 4) gegeben. Die Seifenmoleküle treten

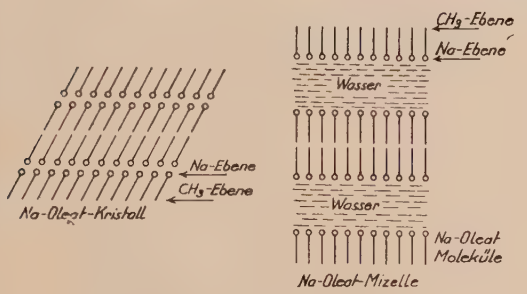


Fig. 4. Schematische Darstellung der Molekülanordnung von Natriumoleat in festem Zustand und im mizellar gelösten Zustand.

Kopf an Kopf zu Doppelmolekülen zusammen, die durch seitliche Aneinanderlagerung unpolare Schichten bilden. Die Seifenmoleküle sind zur Schichtebene geneigt. Die berechnete Länge der Na-Oleat-Moleküle ist 48,5 Å. Um den Netzebenenabstand von 78 Å zu erklären, muß man annehmen, daß zwischen den unpolaren Schichten mit den jetzt aufgerichteten Molekülen Wasser eingelagert ist, das nur zwischen die Na-Ebenen eintreten kann. So kommt man zu dem hier abgebildeten Schema für die Na-Oleat-Mizelle, in der jeweils Na-Oleat-Schichten und Wasserschichten abwechseln. Die eingelagerte Wassermenge ist beträchtlich. Im besprochenen Fall treffen 19,4 Wassermoleküle auf ein Seifen-Doppelmolekül.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die eingelagerte Wassermenge von der Konzentration der Seifenlösung abhängt. Fig. 5 zeigt, daß der Netzebenenabstand d_l in Kettenrichtung von Na-Oleat-Lösungen sich linear mit der Konzentration ändert. Von 78 Å bei einer 18,7proz. Lösung steigt der Netzebenenabstand auf 99 Å bei einer 6proz. Lösung; es ergibt sich also ein Unterschied von 20 Å. Bei der 6proz. Lösung erreicht die dazwischen gelagerte Wasserschicht die Dicke der Na-Oleat-Schicht.

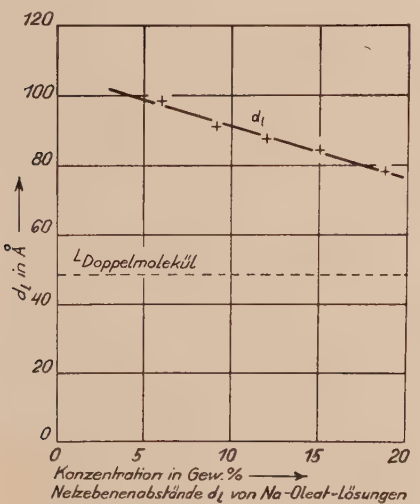


Fig. 5. Abhängigkeit des Netzebenenabstandes d_l von der Konzentration der wässerigen Lösung bei Natriumoleat. Die gestrichelte Linie gibt die theoretische Länge des Doppelmoleküls.

In wässeriger Na-Oleat-Lösung löst sich das wasserunlösliche Benzol klar auf. Die Erklärung des Lösungsvorganges konnte die Röntgenuntersuchung bringen, wie das nächste Bild zeigt

a

b

Fig. 6. a: Röntgeninterferenz J_l einer 15,0proz. Natriumoleatlösung in Wasser ($d = 84$ Å) und b: Röntgeninterferenz dieser Lösung nach einem Zusatz von 0,39 g Benzol/1 g Oleat ($d_l = 100$ Å).

(Fig. 6). a ist das Interferenzbild einer 15,0proz. wässerigen Na-Oleat-Lösung und b das Bild dieser Na-Oleat-Lösung mit Zusatz von 0,39 g Benzol auf 1 g Oleat zu sehen. Aus der Verkleinerung des inneren Interferenzringes folgt, daß der Netzebenenabstand von 84 Å ohne Zusatz sich auf 100 Å vergrößert hat. Der Interferenzring, der dem

seitlichen Abstand der Seifenmoleküle entspricht, bleibt hierbei unverändert. Hieraus folgt der Einbau des Benzols in der Längsrichtung zwischen die Seifenmoleküle der Mizelle, und da kann es nur zwischen die CH_3-Schichten eingelagert sein, wie das Schema in folgendem Bild (Fig. 7) zeigt. Die Wassereinlagerung zwischen die Na-Schichten bleibt erhalten. Die Zahlenwerte beziehen sich auf eine 9,1proz. Na-Oleat-Lösung mit 0,79 g Benzol/1 g Oleat.

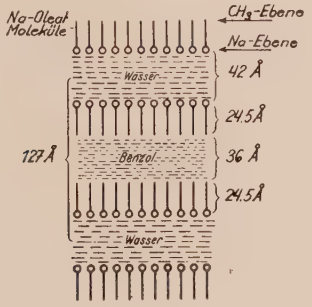


Fig. 7. Schematische Darstellung des Aufbaues einer Mizelle in einer 9,12 Gew.-proz. Natriumoleatlösung mit 0,791 g Benzol/1 g Oleat.

Wie die Röntgenuntersuchungen zeigen, enthalten die Mizellen große Flüssigkeitsmengen, und es liegt die Frage nahe, wie es mit der Stabilität einer solchen Mizelle steht. Die Ordnung ist in Molekülrichtung recht gut, wie aus der beachtlichen Schärfe der Interferenz um den Durchstoßpunkt hervorgeht. Es müssen viele Na-Oleat-Doppelmoleküleschichten (sicher mehr als 10), jeweils von gleicher Wassermenge getrennt, hintereinander liegen. Die seitliche Ordnung der Moleküle ist entsprechend der geringeren Schärfe dieser Interferenz weniger gut. Mit den Kräften, die den Zusammenhalt bedingen, muß es gerade umgekehrt sein, als man zunächst aus der Güte der Ordnung schließen möchte. Aus der kontinuierlichen Änderung des großen Netzebenenabstandes mit der Konzentration folgt, daß die Schichten untereinander nur durch geringe Kräfte zusammengehalten werden können, während der seitliche Zusammenhalt der Seifenmoleküle fest sein muß, um überhaupt die Existenz der Mizellen verständlich zu machen, da die Doppelmolekülschichten das Bauelement der Mizellen darstellen. Der Zusammenhalt der Seifenmolekülschichten zueinander kann möglicherweise mit dem kristallinflüssigen Zustand verglichen werden.

Nach den bisherigen Feststellungen zeigen Seifen und seifenähnliche Stoffe nur in wässeriger Lösung mizellare Eigenschaften. Diese Tatsache kommt beim Vergleich von konzentrierten Lösungen der Kationseife Laurylpyridiniumchlorid in Wasser und in Alkohol zum Ausdruck[1]). Fig. 8 ist das Röntgenbild einer 42proz. Lösung in Wasser, das mit großer Intensität und guter Schärfe eine Mizellinterferenz mit einem Netz-

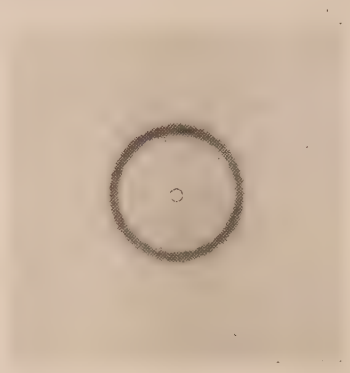


Fig. 8. Röntgendiagramm einer 42proz. Lösung von Laurylpyridiniumchlorid in Wasser ($d_l = 38{,}1$ Å).

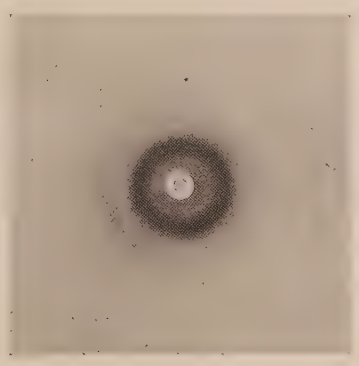
Fig. 9. Röntgendiagramm einer 60proz. Lösung von Laurylpyridiniumchlorid in Äthanol ($d = 22$ Å).

ebenenabstand von 38,1 Å zeigt. In Fig. 9 läßt das Röntgenbild der 60proz. alkoholischen Lösung nur einen sehr schwachen und breiten Ring erkennen ($d = 22$ Å). Der Unterschied dieser beiden Lösungszustände kommt im Röntgenbild sehr eindrucksvoll zum Ausdruck.

In den Polyäthylenoxydderivaten (den Igepalen), bestehend aus 20 bis 30 Äthylenoxydgruppen mit hydrophoben Gruppen am Ende der Ketten, wurde eine Stoffart gefunden, die sich in den charakteristischen Röntgenerscheinungen den Seifenlösungen weitgehend anschließen. In Fig. 10 ist das Röntgenbild einer 80proz. wäs-

[1]) Die Interferenzen der Lösungen von Laurylpyridiniumchlorid in Wasser und in Alkohol sind von Herrn Dr. Philippoff aufgenommen worden.

a



b

Fig. 10. a: Röntgeninterferenz J_l einer 80proz. Lösung von Igepal (etwa 20 Äthylenoxydgruppen) in Wasser (d_l = 59,2 Å) und b: Röntgeninterferenz vom festen Igepal (d = 80,3 Å in 1. und 2. Ordnung).

serigen Lösung eines technischen Produktes mit 20 Äthylenoxydgruppen zu sehen, das einen kräftigen Interferenzring mit dem Netzebenenabstand von 59 Å aufweist. Zum Vergleich ist das Röntgenbild des festen Stoffes darunter zu sehen, das einen Interferenzring mit 80,3 Å und die zweite Ordnung hiervon zeigt. Bei Nahaufnahmen zeigen einige Igepallösungen eine Mizellinterferenz mit d = 5,5 Å. Man erkennt hier einen Unterschied gegenüber den Seifenlösungen, bei denen die Interferenz J_l, die mit der Kettenlänge in Zusammenhang steht, stets einen größeren Netzebenenabstand aufweist als die Interferenz des festen Stoffes. Man hat aber in der Lösung nach Untersuchungen von Boedeker ein System von Wasser und einem Hydrat von Igepal. Der Aufbau der Mizelle kann hier noch nicht gegeben werden, zumal die Strukturen des festen Stoffes und des Igepal-Hydrates noch nicht bekannt sind. Diese Aufnahmen an Igepalen zeigen, daß auch nichtionogene Stoffe einen mizellaren Ordnungszustand in wässeriger Lösung aufweisen können.

Röntgeninterferenzaufnahmen an strömenden Natrium-Oleat-Lösungen ergaben eine Aufspaltung des Interferenzringes des großen Netzebenenabstandes zu zwei Sicheln, während der Interferenzring des kleinen Netzebenenabstandes unverändert blieb. Hieraus folgt eine Ausrichtung der Seifenmizellen zur Strömungsrichtung und aus der Verstärkung der Intensität der inneren Interferenz senkrecht zur Strömungsrichtung eine Blättchenstruktur für die Mizelle. Vor allem von Strömungsaufnahmen erhoffen wir eine weitere Aufklärung des Zustandes mizellarer Lösungen. Die weiteren Folgerungen, die sich aus der gemeinsamen Betrachtung der röntgenographischen Ergebnisse mit den Fließeigenschaften der Lösungen ergeben, werden im nächsten Vortrag von Herrn Dr. Philippoff behandelt.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur.

Von W. Philippoff (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Wie man aus den vorangehenden Vorträgen entnommen hat, sind die Seifen in Wasser mizellar gelöst. Im folgenden werden die Kennzeichen der mizellaren Lösung in viskosimetrischer Hinsicht gebracht. In Zusammenhang mit den Ausführungen von Kiessig wird ein Modell für den Aufbau der Seifenlösungen angegeben, welches sowohl für Röntgenographie, wie für Viskosimetrie gilt.

Zusatzfreie Lösungen von Seifen bzw. seifenähnlichen Stoffen zeigen an der Stelle der kritischen Konzentration der Mizellbildung c_k einen ausgeprägten Knick im Verlaufe der Viskositäts-Konzentrationskurve, wie in Fig. 1 am Beispiele des K-Laurats gezeigt ist. Dieselbe Kurve, untersucht in alkoholischer Lösung, wo die Seifen bekanntlich molekular gelöst sind, zeigt einen glatten Verlauf. Dieses Verhalten ist für diese

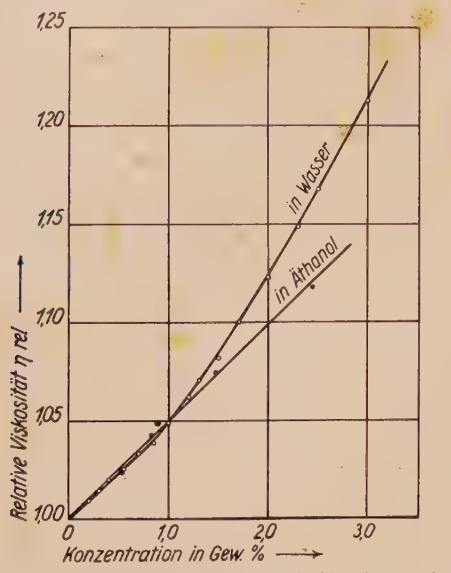


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von K-Laurat in Wasser und Alkohol bei 20° C.

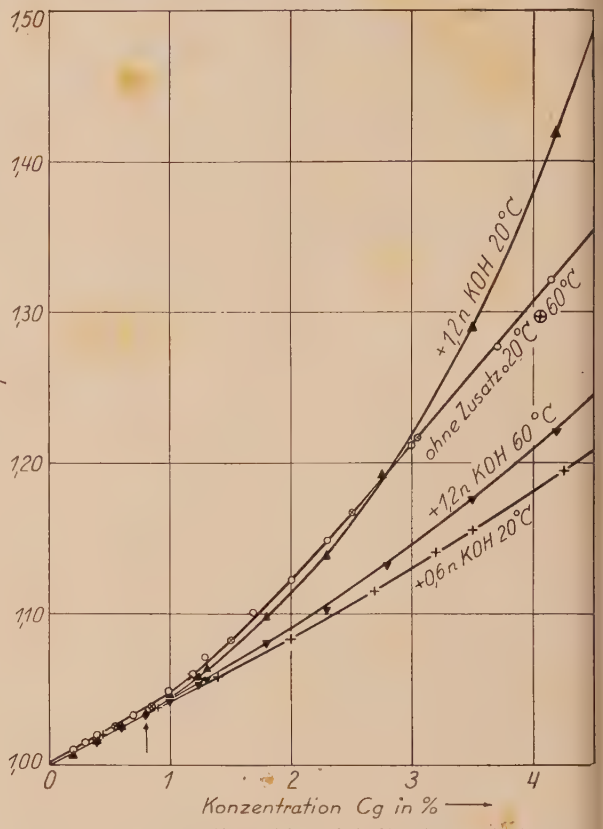


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von K-Laurat in Wasser bei 20 und 60° C mit KOH-Zusätzen.

Stoffe typisch, wie an 5 Derivaten des Dodekans gezeigt wurde. Der Knick ist darauf zurückzuführen, daß die oberhalb c_k gebildeten Mizellen stärker viskositätserhöhend wirken als die vorher vorhandenen Einzelmoleküle. Untersucht man eine sehr konzentrierte K-Lauratlösung bezüglich ihrer Fließkurve, so läßt sich im gesamten verfügbaren Gebiet keine Strukturviskosität und ebenfalls keine Strömungsdoppelbrechung nachweisen, im Gegensatz zu den früher untersuchten Na-Oleat-Lösungen. Im allgemeinen läßt sich das erste Auftreten des Röntgendiagramms im Verlaufe der η_{rel}-c-Kurve nicht erkennen. Die zusatzfreien Seifenlösungen zeigen auch praktisch keine Temperaturabhängigkeit der Viskosität im ganzen verfügbaren Temperatur- und Konzentrationsgebiet und haben eine flache η_{rel}-c-Kurve.

Weitere Anhaltspunkte gewinnt man aus der Untersuchung der bekannten Abhängigkeit der Viskosität der Seifenlösungen von Zusätzen. Zunächst betrachten wir die Wirkung der Elektrolyte, insbesondere KOH. Die Viskosität einer konzentrierteren Seifenlösung, z. B. von K-Laurat verläuft bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration durch ein Minimum. Um die verschiedenen Zustände zu erfassen, wurden η_{rel}-c-Kurven in den ausgezeichneten Punkten: ohne Zusatz, Zusatz entsprechend dem Minimum der Viskosität und Zusatz beim anschließenden starken Anstieg, und zwar bei 20 und 60° C durchgemessen, das Ergebnis zeigt Fig. 2. Hierbei ist insbesondere auch der molekulardisperse Zustand erperimentell zu erfassen (c_k etwa 0,8 Proz.). Bei der Kurve ohne Zusatz ist die vorher erwähnte Temperaturunabhängigkeit klar ersichtlich. Beim Zusatz entsprechend dem Viskositätsminimum (0,6 n KOH) ist im molekularen Bereich nur eine sehr geringfügige Viskositätsabnahme, dagegen ein starker Effekt im mizellaren Bereich unter völligem Verschwinden des ursprünglichen Knicks in der Kurve festzustellen. Bei noch höherem Zusatz (1,2 n KOH) tritt an der Stelle c_k ein steiles Abbiegen der Kurve nach oben und gleichzeitig eine sehr hohe Temperaturabhängigkeit der Viskosität auf. Hier ist gezeigt, wie man die Einflüsse auf die Moleküle von denen auf die Mizellen experimentell trennen kann. Die Fließkurven der zusatzfreien Lösung und einer mit 1,0 n KOH Zusatz bei einer hohen Seifenkonzentration von 30 Proz. (um die Effekte deutlicher hervortreten zu lassen) zeigen Fig. 3. Eine Stichprobe ergab auch hier eine kräftige Strömungsdoppelbrechung. Der Verlauf der Fließkurve erinnert an denjenigen der zusatzfreien Na-Oleat-Lösungen, die früher untersucht wurden. Das

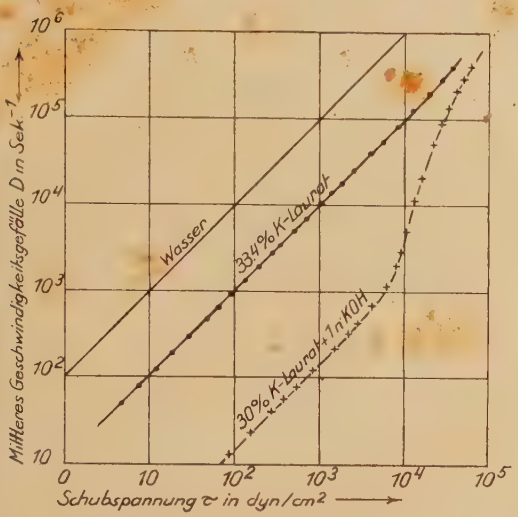


Fig. 3. Fließkurven von konzentrierten K-Lauratlösungen mit und ohne KOH-Zusatz.

Röntgenbild wird bei diesen Zusätzen wesentlich unschärfer, es ist also die geordnete Aggregation zu größeren kristallisierten Teilchen ausgeschlossen, es bleibt nur noch die ungeordnete Aggregation als Ursache der starken Viskositätssteigerung bestehen.

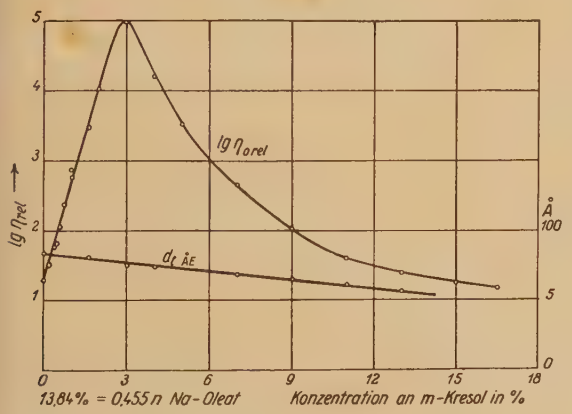


Fig. 4. Abhängigkeit der relativen Viskosität von 0,455 n Na-Oleat vom *m*-Kresolzusatz.

Der Zusatz an *m*-Kresol veranlaßt bekanntlich ein ausgeprägtes Maximum der Viskosität bei mittleren Zusätzen, vgl. Fig. 4. Die Untersuchung der Fließkurve bei verschiedenen Zusätzen zeigt Fig. 5. Die ausgeprägte Strukturviskosität ist bemerkenswert, wobei die Zustände rechts und links vom Maximum stark verschieden in der Fließkurve bei gleicher Viskosität η_0 sind. Hier zeigt sich deutlich die Wichtigkeit der Untersuchung von Fließkurven zur Beurteilung des Lösungszustandes von Kolloiden. Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, wird der Netzebenenabstand d_l der Lösung durch *m*-Kresol verkleinert, so daß ein

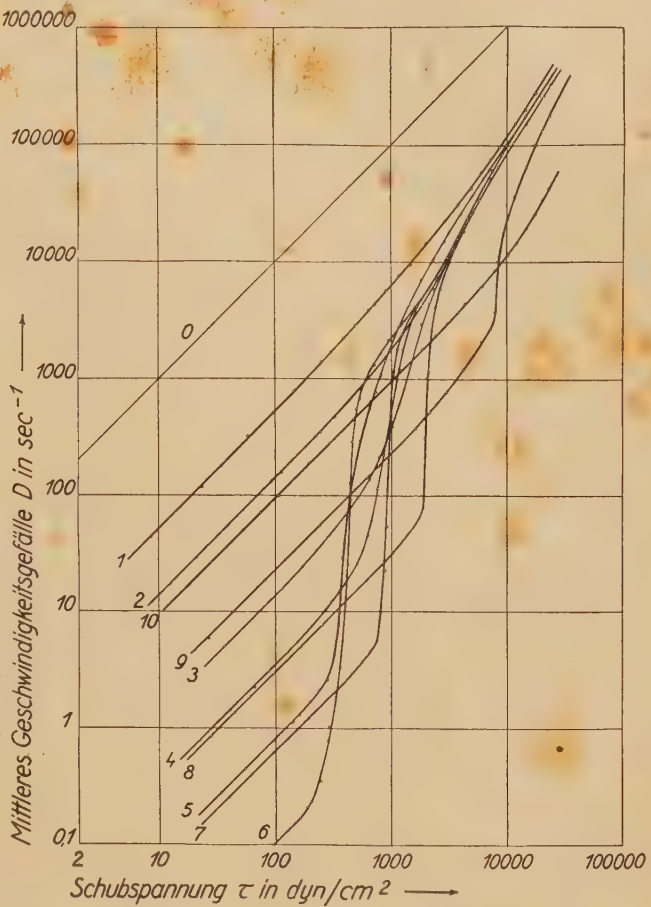


Fig. 5. Fließkurven von 0,455 n Na-Oleat mit *m*-Kresol-Zusätzen.

Einbau des Kresols in die kristallisierte Mizelle ausgeschlossen ist, man kann lediglich von einer Solvatationsänderung infolge des Austausches von Wasser gegen Kresol sprechen, im Gegensatz zum Zusatz von Benzol, welches in die kristallisierte Mizelle eingebaut wird.

Auf Grund dieser Tatsachen kann man folgende Mizellenarten oberhalb c_k, zumindestens in viskosimetrischer Hinsicht unterscheiden:

1. die Mizellen oberhalb c_k (Kleinmizellen, Hartley-Mizellen), die weder Strukturviskosität, Temperaturabhängigkeit, Strömungsdoppelbrechung, noch Röntgenbild zeigen, und eine flache η_{rel}-c-Kurve bedingen;

2. die röntgenographischen Mizellen (Großmizellen), die sonst mit den ersten in ihren Eigenschaften übereinstimmen, aber mit zunehmender Konzentration ein immer deutlicheres Röntgenbild aufweisen;

3. die ungeordneten Aggregate, bei größeren Zusätzen mit viel höherer Viskosität, steiler η_{rel}-c-Kurve, hoher Temperaturabhängigkeit, star-

ker Strukturviskosität und Strömungsdoppelbrechung sowie schlechtem Röntgenbild.

Um zu einem geeigneten Modell zu kommen, welches diesen Versuchen gerecht wird, müssen wir noch auf die wahrscheinlichste Größe der verschiedenen Mizellarten eingehen. Nach Hartley sowie vielen anderen Autoren kann der Assoziationsgrad A der „Kleinmizellen" auf höchstens 50—200 geschätzt werden. Wenn man dagegen eine kristallisierte Mizelle mit nur 10 Netzebenen in der Dicke sowie eine Breite von zehnmal der Dicke annimmt, so kommt man schon auf $5 \cdot 10^7$ Moleküle pro Mizelle bzw. zu einem Molekulargewicht von 10^{10} in einen krassen Widerspruch zu anderen Ergebnissen. Um zu einer Größe der Kleinmizellen zu kommen, stellen wir folgende Überlegung an: die Röntgenographie gibt als Seitenabstand zweier Moleküle 4,4 Å und die Anordnung zu Doppelmolekülen von einer Gesamtlänge im Falle des K-Laurats von 32,2 Å an. Wir wissen weiter, daß der lange Abstand nicht fest definiert ist und daß die Netzebenen so angeordnet sind, daß Röntgeninterferenzen überhaupt entstehen können. Wir nehmen nun statt der ungeordneten igelförmigen Anordnung der Hartley-Mizelle eine geordnete zu einem (in erster Näherung) hexagonalen Prisma an, wobei die Grundflächen hydrophil und die Mantelflächen hydrophob sind. Weiterhin soll die Affinität der hydrophilen Gruppen zu Wasser gleich derjenigen der Wassermoleküle untereinander sein. Nun wird der Arbeitsverlust, welcher entsteht, wenn die Grundflächen voneinander entfernt werden (zweimal Grundfläche mal Oberflächenspannung des Wassers) gleichgesetzt dem Arbeitsgewinn aus dem Ersatz des entstandenen Vakuums durch die Paraffinketten (Mantelfläche mal Grenzflächenspannung Paraffin/Wasser).

Oberflächenspannung des Wassers = 72,6 erg/qcm.
Grenzflächenspann. Paraffin/Wasser = 40,3 erg/qcm.
Fläche eines Sechsecks = $2{,}5981 \cdot a^2$
(a = Seitenlänge).
Arbeit = $6 \cdot a \cdot L$. $40{,}3 = 2{,}5981 \cdot a^2 \cdot 2 \cdot 72{,}6$
$2a/L = 1{,}28$.
L = Länge eines Doppelmoleküls = 32,2 Å. Fläche pro Molekül = $2{,}5981 \cdot 2{,}2^2 = 12{,}6$ Å^2. Gesamtfläche = $2{,}5981 \cdot 1{,}28^2 \cdot 32{,}2^2 = 1100$ Å^2. Anzahl der Moleküle pro Schicht = $A/2 = 1100/12{,}6 = 87{,}4$. Assoziationsgrad $A = 175$.
Aus geometrischen Überlegungen statt dessen $182 = A$.

Aus dieser einfachen Überlegung erhält man nach kurzer Rechnung $A = 182$ Moleküle pro Mizelle. Die Abmessungen einer solchen Mizelle, und zwar für eine 18proz. K-Lauratlösung zeigt Fig. 6. Diese Mizelle ist ebenso wie die Hartley-Mizelle beinah kugelförmig, so daß dadurch das Fehlen von Strukturviskosität und Strömungsdoppelbrechung verständlich wird. Schon aus der Tatsache, daß man seifenähnliche Zustände mit positiver und negativer Teilchenladung, sogar (Igepale) überhaupt ohne Ladung erzeugen kann, folgt die überragende Rolle der hydrophilen und hydrophoben Kräfte gegenüber der elektrischen Ladung, die oft als die maßgebendste Größe angesehen wird. Um das Auftreten der Röntgeninterferenzen bei höheren Konzentrationen zu erklären, muß man eine gegenseitige Ordnung dieser Kleinmizellen annehmen. Ob diese Ordnung aber rein statistisch, wie bei den Versuchen von Stuart ist, oder ob gewisse Kräfte noch im Spiel sind, ist zunächst unbekannt. Wie in Fig. 6 gezeigt ist, ist das zwischengelagerte Wasser, welches die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit von d_l bedingt, im wesentlichen von der Packungsdichte, also von der Konzentration bedingt, wobei an die Ordnung in flüssigen Kristallen gedacht sei, die auch ähnlich scharfe Röntgenbilder geben. Diese Überlegungen führen also, ebenso wie die von Hartley, zu einer konzentrationsunabhängigen Kleinmizelle. Osmotische Messungen von zwei verschiedenen Konzentrationen gegeneinander (Differenzmessungen) führten zu ähnlichen Werten für den Assoziationsgrad, sind aber wegen der hohen Kolloidkonzentration nur der Größenordnung nach richtig.

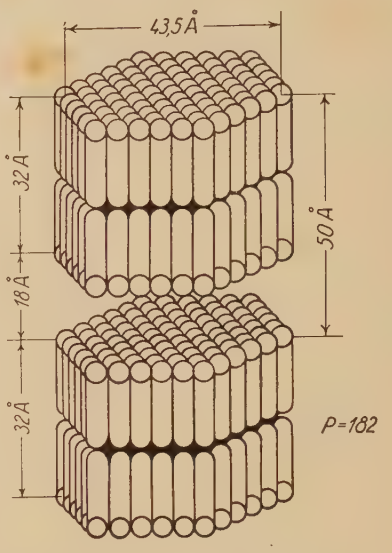


Fig. 6. Modell der Kleinmizellen einer 18 Proz. (0,77 n) K-Laurat-Lösung.

Für die dritte Art von Mizellen mit hohen Viskositäten und Temperaturabhängigkeiten muß man im wesentlichen eine ungeordnete Aggregation dieser Groß- bzw. Kleinmizellen annehmen,

was im Einklang mit der Deutung der Fließkurven als Zerfall der ungeordneten Aggregate durch die Strömung und ihre thixotropische Wiederbildung ist. Wodurch allerdings diese Sekundäraggregation hervorgerufen wird, welche Kräfte dafür maßgebend sind, kann man noch nicht sagen.

Es ist nicht beabsichtigt, dieses neue Modell als endgültig hinzustellen, sondern hauptsächlich als Anregung und als Arbeitshypothese für weitere Forschungen vorzuschlagen.

Diskussionsbemerkungen:

Heß (Berlin): Ich möchte an die einleitenden Worte von Herrn Stauff über die Seifen als Modellsubstanzen anknüpfen und herausstellen, daß es uns im Rahmen unserer Dahlemer Arbeiten besonders auf die Erarbeitung von exaktem Vergleichsmaterial für die Behandlung der Lösungszustände der organischen Hochmolekularen ankam, die bekanntlich besonders in den mechanischen Eigenschaften ihrer Lösungen mancherlei Ähnlichkeit mit den Seifenlösungen aufweisen. Dabei soll gewiß nicht behauptet werden, daß die bei den Seifen erschlossenen Verhältnisse auch für die Lösungen von Hochmolekularen zutreffen. Die namentlich durch die Röntgenversuche erhobenen Befunde oberhalb der röntgenographisch erfaßbaren Mizellbildungskonzentration, d. h. im Gebiet der Großmizellen, zeigen für diesen Zusammenhang zunächst nur, mit welch eigenartigen Ordnungszuständen man überhaupt bei wässerigen Lösungen rechnen kann. Dabei scheint mir besonders bemerkenswert, daß diese Ordnungszustände nur in den Dimensionen senkrecht zur Längsrichtung der Moleküle mit denen eines Festkörpers verglichen werden dürfen, nicht aber in der Richtung senkrecht zu den Blättchen, in der, wie die Röntgenversuche zeigen, eine kontinuierliche Konzentrationsabhängigkeit der Netzebenenabstände vorliegt. Man kann hier wirklich von einem quellbaren Ordnungszustand sprechen, der im übrigen bei den Hochmolekularen im Gebiet begrenzter Quellung oft vermutet, bisher aber noch in keinem Fall sicher nachgewiesen worden ist. Während in der früheren Arbeit von Heß und Gundermann (1937) der in Frage stehende Ordnungszustand in Richtung senkrecht zur Schichtung mit den smektisch-nematischen Zustandstypen von Friedel bzw. mit den sogenannten kristallinen Flüssigkeiten verglichen worden ist, neigen wir heute zu der Auffassung, daß dieser Vergleich weniger für diese Richtung als für die Richtung senkrecht zu den Seifenschichten zutrifft. Bei dem Vergleich mit den kristallinen Flüssigkeiten muß man selbstverständlich berücksichtigen, daß es sich im Falle der Seifen um Lösungen und bei den kristallinen Flüssigkeiten um Schmelzen handelt. Im Zusammenhang mit den Hochmolekularen scheint es mir weiter bemerkenswert zu sein, daß wir in den Polyoxyäthylenderivaten eine Körperklasse gefunden haben, die sich in wässerigen Lösungen sehr ähnlich den Seifen verhält und die dabei den Hochmolekularen schon ein wesentliches Stück näher stehen. Wichtig ist hier, daß den Polyoxyäthylenen eine so ausgeprägte elektrostatisch aufgeladene Gruppe wie die COONa-Gruppe der Seifen fehlt. Dabei sind die großen Interferenzen in Richtung der Kettenmoleküle mindestens so scharf wie bei den Seifenlösungen, wie aus den schönen Aufnahmen von Herrn Kiessig hervorgeht. Es wird notwendig sein, Stoffe mit weiteren Varianten heranzuziehen, um so allmählich den hoch- und höchstmolekularen Systemen näher zu kommen, wo die Verhältnisse — davon wird man allerdings überzeugt sein dürfen — wesentlich komplizierter und vielgestaltiger liegen, als heute noch gemeinhin angenommen wird.

Philippoff (Berlin): Auf die Ausführungen von Stauff wegen der Bildung von „Großmizellen" bei ausgeprägten Konzentrationsbereichen (vgl. dazu auch Röntgen und Keimzahl) wird auf die größere Wahrscheinlichkeit der flüssig-kristallinen Packung der Einzelmizelle hingewiesen. Manche noch ungeklärte Punkte bei dem Aufbau der Seifenlösungen wurden gezeigt, z. B. warum Strukturviskosität, Strömungsdoppelbrechung, bei Großmizellen überhaupt auftreten.

Stauff (Frankfurt a. M.): Die Struktur der von Herrn Philippoff angegebenen Mizelle halte ich vor allem deshalb für unwahrscheinlich, weil die annähernd kugelförmige Kleinmizelle dank ihrer elektrostatischen Ausgeglichenheit eine weit geringere potentielle Energie besitzt. Die angeführte Konzentrationsabhängigkeit der inneren Interferenzen des Röntgenbildes konzentrierter Seifenlösungen, die auf wechselnden Wassergehalt der polaren Gitterschichten schließen, läßt sich mit der sphärischen Kleinmizelle ebensogut erklären, wenn man berücksichtigt, daß

1. zwischen den verschiedenen Lösungszuständen ein Gleichgewicht herrscht,
2. die Kleinmizellen wegen der Beweglichkeit der Paraffinketten als deformierbar anzusehen sind.

Heß (Berlin): Auf die Frage von Herrn Ostwald nach einem Röntgendiagramm, das die Faserstruktur einer fließenden Seifenlösung aufweist, zeigte Herr Kiessig das Diagramm in Fig. 1, das die Röntgenaufnahme von fließender 16,9proz. Natriumoleat-Lösung mit zu Sicheln aufgespaltenem Debye-Ring wiedergibt.

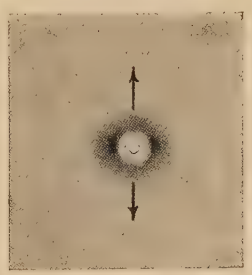


Fig. 1. Röntgenaufnahme von strömender Natriumoleatlösung (16,9 Proz.) mit zu Sicheln aufgespaltenem Debye-Ring ($d = 88$ Å); 2. Ordnung der Interferenz im Original deutlich erkennbar. ↕ Strömungsrichtung; Plattenabstand 140 mm; natürliche Größe.

Kiessig (Berlin): In bezug auf das mechanische Verhalten der Mizellen in den Seifenlösungen besteht ein Unterschied in der Stauff'schen Auffassung und unserer. Stauff nimmt an, daß die seitliche Aneinanderlagerung der Seifenmoleküle dem kristallinflüssigen Verhalten gleichkommt, da die entsprechende Mizellinterferenz nur auf eine mäßige Ordnung in

der seitlichen Anordnung der Seifenmoleküle schließen läßt. Wir möchten dagegen einen relativ festen Zusammenhalt der Seifenmoleküle seitlich zueinander annehmen und schließen aus der Konzentrationsabhängigkeit des großen Netzebenenabstandes der Seifenlösungen auf einen losen Zusammenhalt der Molekülschichten. Prinzipiell kann aus der Interferenzbreite nur auf die Güte der Ordnung und nicht auf die Kräfte, die den Zusammenhalt bedingen, geschlossen werden, so daß aus breiten Interferenzringen nicht zwischen mechanisch-flüssig und mechanisch-fest unterschieden werden kann.

Stauff (Frankfurt a. M.): Das Vorhandensein einer beträchtlichen seitlichen Bindungsfestigkeit der Seifenmoleküle ist nirgends von mir bestritten worden, auch die Annahme einer kristallin-flüssigen Struktur steht dazu nicht in Widerspruch. Das ergibt sich aus einem Vergleich der hierfür maßgeblichen Schmelz- und Verdampfungswärmen eines entsprechenden Paraffins. Die Schmelzwärme eines Paraffins mit 16 C-Atomen beträgt 2–3 kcal/Mol, die Verdampfungswärme jedoch 17—18 kcal/Mol, so daß die den Zusammenhalt der Ketten bedingenden Kräfte im Kristall nur wenig größer als in der Flüssigkeit sind.

Philippoff (Berlin): Der Hauptunterschied in den Ansichten von Stauff und denen von Kiessig und mir liegt in der Frage des Baues der Großmizelle. Während bei den Kleinmizellen nur eine gewisse Abgrenzung der „Vorordnung in der Kleinmizelle" gegenüber der von uns bevorzugten Anordnung zu einer Scheibe von Doppelmolekülen notwendig ist, leitet Stauff die Großmizelle aus den Kleinmizellen auf Grund der Tatsache der Absättigung von Dipolen ab. Er schreibt ihr eine selbständige Existenz als kolloides Teilchen zu, wobei das Zustandekommen der Röntgeninterferenzen durch die Ordnung in einer einzigen Mizelle bedingt sein muß. Dementsprechend kommt man übereinstimmend mit Stauff und uns zu einer Größe der Großmizelle von etwa 5000 Å. Eine Stütze für diese Anschauung ersieht Stauff in den Ergebnissen der Konzentrationsabhängigkeit der Keimzahl. Wir dagegen bevorzugen die Anschauung, daß die Großmizelle im wesentlichen eine Folge einer statistisch bedingten Zusammenlagerung der vorher geordneten Kleinmizellen ist. Es müssen Zusammenhaltkräfte durchaus nicht aus dem Spiel gelassen werden, man kennt aber zur Zeit nicht ihre Natur. Durch diese Lagerung erklärt sich zwanglos die Tatsache der Konzentrationsabhängigkeit des langen Netzebenenabstandes, was bei einem kristallisierten Teilchen unverständlich ist. Es muß auf Grund des vorliegenden Materials bezweifelt werden, ob jetzt schon allein aus der Kenntnis der Moleküldaten, wie es Stauff behauptet, eine vollkommene Beschreibung der verschiedenen Mizellzustände in Seifenlösungen gegeben werden kann. Besonders die Natur derjenigen Mizellzustände, welche eine Strukturviskosität und eine Strömungsdoppelbrechung bedingen, bedarf einer weiteren Präzisierung und Klärung.

Die Diskussionsbemerkungen von Stauff geben keine weitere Klärung der dargelegten Probleme.

Stauff [Frankfurt a. M.] (Schlußwort, schriftlich mitgeteilt): Wenn ich in meinem Referat gezeigt zu haben glaube, wie weitgehend wir heute die Eigenschaften der Seifenlösungen durch die Moleküleigenschaften zu beschreiben vermögen, so bin ich mir nicht bewußt, behauptet zu haben, daß dieses in wirklich vollkommener Weise möglich sei. Bei verschiedenen Punkten (z. B. Kleinmizellenstruktur, Aggregationsmöglichkeiten der niederen Aggregate) habe ich besonders auf die Vieldeutigkeit der Theorie hingewiesen. Diese Unzulänglichkeiten scheinen mir aber gerade in dem Punkt nicht vorhanden zu sein, der von Heß, Philippoff und Kiessig angezweifelt wird, nämlich in der Struktur der Großmizellen. Von ihnen wird dieser Mizellenart zwar eine Blättchenform und eine begrenzte Größe zugestanden, andererseits aber ihre Struktur als eine statistische Häufung vorgeordneter Kleinmizellen angesehen. Als Hauptargument gegen die in meinem Referat angegebene Struktur wird die seinerzeit von mir aufgefundene Konzentrationsabhängigkeit der großen Netzebenenabstände angeführt, die auf eine statistische Zusammenlagerung hinweisen soll. Es ist nun nicht nur möglich, diese Erscheinung gerade auf Grund meiner Großmizellenstruktur zu erklären, sondern darüber hinaus auch zu zeigen, daß die Annahme einer nur statistisch bedingten Häufung zu Widersprüchen mit den experimentellen Ergebnissen führt.

Zur Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit des Wassergehalts der polaren Schichten (Längsabstände) der Großmizelle braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß die hydratisierte Großmizelle einen intramolekularen Quellungszustand darstellt. Es ist von vielen anderen Quellungszuständen her bekannt, daß der Quellungsgrad (Quellungsdruck, Wassergehalt) derart von dem Verhältnis Wasser/Mizellensubstanz abhängig ist, daß mit Zunahme dieses Verhältnisses auch der Quellungsgrad zunimmt. (Bodenkörperregel, Wo. Ostwald.) Dieses Verhalten beruht aber im vorliegenden Fall auf dem nicht zu bestreitenden Vorhandensein von Dipolen in den polaren Schichten der Großmizelle, welche die Tendenz haben, möglichst viel Wasser durch Quadrupolabsättigung zu binden. Dieser Tendenz (Quellungsdruck) wirkt der osmotische Druck der außerhalb der Großmizelle befindlichen Lösung von Ionen und Kleinmizellen entgegen, so daß sich im Gleichgewicht für ein bestimmtes Verhältnis Wasser/Mizellensubstanz ähnlich wie bei einem Membrangleichgewicht ein ganz bestimmter Quellungsdruck und damit Wassergehalt einstellen muß. Dieses bewirkt zwangsläufig eine Abnahme der auf dem Wassergehalt beruhenden Längsabstände mit zunehmender Konzentration.

Der Zustand der Großmizelle ist von mir immer als kristallinflüssig bezeichnet worden, wobei wegen der besseren Ordnung in der Längsrichtung auf einen smektischen Zustand geschlossen wurde. Von Heß, Philippoff und Kiessig wird nun entgegen den röntgenographischen Befunden das umgekehrte Bild, — kristallin fester Zustand bzw. höhere Ordnung in seitlicher Richtung und kristallin-flüssiger Zustand bzw. mäßige Ordnung in der Längsrichtung der Moleküle —, angenommen, wahrscheinlich auf Grund von Überlegungen über die Festigkeit dieser Aggregationsrichtungen. Die mechanische Festigkeit hat natürlich nichts mit dem Ordnungszustand zu tun und muß seitlich, entsprechend den Paraffinkettenkräften, größer sein als in Längsrichtung, wo nur Dipolkräfte in großer Entfernung zur Wirkung kommen. Ebensowenig wie man aber ohne Weiteres aus den Ordnungszuständen auf die mechanische Festigkeit schließen kann, ist der umgekehrte Weg erlaubt, aus der Festigkeit die Güte eines Ordnungszustandes herzuleiten

(Beispiele: Struktur der Gläser, Spaltbarkeit des Glimmers).

Wenn nun Heß, Philippoff und Kiessig eine statistisch bedingte Zusammenlagerung für die Bildung und die Struktur der Großmizelle verantwortlich machen, so ist dieser Mechanismus leider von ihnen nicht näher erläutert worden. Prinzipiell sind zwei Fälle denkbar:

1. Zwischen den irgendwie gebauten Kleinmizellen sind Attraktionskräfte nicht vorhanden. Dann ist der zwischen ihnen am häufigsten auftretende Abstand ihr mittlerer Abstand, der auch in den Röntgeninterferenzen auftreten müßte. Die Röntgeninterferenzen der Längsabstände sind aber zum Teil weit geringer als die mittleren Abstände der Kleinmizellen, die z. B. die für eine 0,6 n Na-Laurat-Lösung etwa 65 Å betragen, während röntgenographisch nur etwa 40 Å gefunden werden. Außerdem müßten sie linear mit $\sqrt[3]{c}$ abnehmen, was ebenfalls nicht zutrifft. Im Widerspruch steht dieser Fall weiterhin mit den röntgenographischen Interferenzbreiten, der Konzentrationsabhängigkeit der seitlichen Röntgeninterferenzen, den Keimzahlen, den Ergebnissen der Diffusion, der Ultrazentrifuge, und den verschiedenen Hydratationszuständen in konzentrierten Lösungen von Mc Bain und Mitarbeitern (loc. cit.).

2. Es sind irgendwelche Attraktionskräfte vorhanden. Dann beweist auch die Statistik (Boltzmann's Entropiesatz), daß ihre Absättigung, — immer das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes vorausgesetzt —, zu einem durch T und c definierten Minimum potentieller Energie führen muß, dessen Lage eindeutig den gegenseitigen Abstand der die Großmizelle aufbauenden Kleinmizellen festlegt. Damit sind die Grenzen der Schwankungen der Längsabstände aber ebenfalls festgelegt; sie können sich nur im Rahmen der Schwankungen der kinetischen Energie der Kleinmizellschichten bewegen und müssen wegen ihrer relativ großen Masse gering sein.

Das bedeutet aber nichts anderes, als daß eine begrenzte Großmizelle entstehen muß, deren Längsabstände nur sehr wenig schwanken und die wegen der Gleichgewichtsbedingungen eine bestimmte Größe hat.

Durch eine statistische Betrachtungsweise kommt man bei konsequenter Durchführung zu genau dem gleichen Ergebnis wie es von mir auf Grund experimenteller Ergebnisse und modellmäßiger Betrachtungen erhalten wurde. Wesentlich dabei ist, daß die Ursache der Großmizellbildung das Vorhandensein von Attraktionskräften zur Voraussetzung hat.

Zur Existenzfrage der doppelscheibenförmigen Kleinmizellen sei noch darauf hingewiesen, daß ein solcher Zustand kein Potentialminimum besitzt und daher keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Durch jeweilige Hinzufügung eines weiteren Moleküls wird die potentielle Energie stetig vermindert, erst bei einer unendlich großen Anzahl von Molekülen wird das Differential der potentiellen Energie gleich 0 und damit die Gleichgewichtsbedingung erfüllt.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Vorstand: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Morphologie und Mechanik der Muskelfaser.

Von E. Wöhlisch (Würzburg). (Eingegangen am 1. Juli 1941)

Die willkürlich bewegliche Skelettmuskulatur zeigt unter dem Mikroskop die bekannte Erscheinung der Querstreifung, der sie auch ihren Namen als quergestreifte Muskulatur verdankt. Die Erscheinung findet sich weniger ausgesprochen auch bei der Herzmuskulatur, sie fehlt dagegen bei der dem Willen nicht unterworfenen glatten Muskulatur. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich, daß die Querstreifung durch einen regelmäßigen Wechsel einfachbrechender, isotroper Schichten I und doppelbrechender, anisotroper Schichten Q zustande kommt. Außer der I- und Q-Schicht ist stets noch die in der Mitte der I-Schicht verlaufende Amici-Membran Z sichtbar. Im natürlichen Licht erscheint die I-Schicht hell, die Q-Schicht dunkel, was in der Hauptsache auf einem Unterschied im Brechungsvermögen (die Q-Schicht bricht stärker) beruht. Die Doppelbrechung der Q-Schicht ist einachsig positiv, ihr Wert beträgt für den ruhenden Skelettmuskel $n_e - n_0 = 0{,}002$, wobei n_e in der Faserachse liegt. Die glatte Muskelfaser zeigt, abgesehen vom Kern, keinerlei weitere Strukturierung und erweist sich in ganzer Länge als doppelbrechend.

Die Entstehung der Doppelbrechung war lange Zeit umstritten. Andererseits ist man sich von physiologischer Seite schon sehr früh darüber klar gewesen, daß man es hier mit einer für die Muskelkontraktion höchst wichtigen Erscheinung zu tun habe, wie aus Engelmann's Ausspruch (1875): „Ohne Doppelbrechung keine Kontraktion" hervorgeht. Der Physiologe Brücke nahm schon im Jahre 1858 an, die Doppelbrechung des Muskels beruhe auf der geordneten Einlagerung kleinster doppelbrechender Teilchen von kristallinischer Struktur, die er Disdiaklasten nannte. Engelmann vertrat im wesentlichen die gleiche Auffassung. Die Kontraktion sollte auf einer inter- oder intramicellaren Umordnung dieser von ihm Inotagmen genannten Teilchen bestehen.

Den Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothesen haben erst Stübel (1923) sowie Stübel und Liang mit Hilfe der bekannten Ambronnschen Imbibitionsmethode erbracht. Stübel

kam dabei zu folgenden Ergebnissen: Der Muskel verhält sich wie ein Stäbchenmischkörper im Sinne der Wiener'schen Theorie, seine Elemente sind klein gegen die Wellenlänge des Lichtes. Die Doppelbrechung der anisotropen Schicht ist die Summe aus einer — stets positiven — Stäbchendoppelbrechung (resultierend aus der Einlagerung stäbchenförmiger Mizellen in einer Grundsubstanz) und der positiven Eigendoppelbrechung der Mizellen selber. Es kann heute als sichergestellt angesehen werden, daß diese ultravisiblen, die Doppelbrechung des Muskels bewirkenden Strukturelemente die eigentlichen Träger der kontraktilen und im wesentlichen auch der elastischen Eigenschaften des Muskels vorstellen. Hierfür spricht vor allem, daß sowohl bei der isotonischen, d. h. mit Längenänderung einhergehenden, Kontraktion wie auch bei der isometrischen, d. h. bei konstanter Länge, lediglich mit Spannungsänderung ablaufenden, Kontraktion ein Absinken der Doppelbrechung stattfindet. Für die isotonische Kontraktion hat dies bereits v. Ebner, für die isometrische Kontraktion erst in neuerer Zeit v. Muralt (1) (1931) mit Sicherheit nachgewiesen. Das Ergebnis v. Muralt's ist deshalb besonders merkwürdig, weil bei der isometrischen Kontraktion eine zweigipfelige negative Schwankung der Doppelbrechung, nämlich eine „Anspannungsschwankung" und eine „Erschlaffungsschwankung" auftritt. Auffallenderweise ergibt sich genau der gleiche Verlauf für die Wärmebildung des Muskels, wie dies Hartree und Hill (1928) und mit einer besonders schnell registrierenden thermoelektrischen Apparatur Wöhlisch und Clamann (1) (1932) gefunden hatten.

Die Versuche, das polarisationsoptische Verhalten des Muskels zu den Eigenschaften der ihn aufbauenden Eiweißkörper in Beziehung zu setzen, sind erfolgreich gewesen. Wir wissen heute, daß von den spezifischen Muskeleiweißkörpern Myosin, Myogen und Weber's Globulin X nur das Myosin als Träger der Doppelbrechung und damit wohl auch der kontraktilen Eigenschaften in Betracht kommt. Die Vermutung, daß die Myosinteilchen mit den hypothetischen Disdiaklasten Brücke's identisch wären, ist schon von Bottazzi und Quagliariello ausgesprochen, aber nicht bewiesen worden. Den entscheidenden Fortschritt in dieser Frage brachte eine Arbeit von v. Muralt und Edsall [vgl. die zusammenfassende Darstellung v. Muralt's (2)], die zeigen konnten, daß in gereinigten Myosinlösungen außerordentlich leicht — schon durch bloßes Umschwenken des Glases — die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung mit großem Kreuzwinkel zu erzielen ist, woraus auf die Anwesenheit recht langer Teilchen geschlossen werden mußte. Die quantitative Untersuchung ergab, daß die in den Lösungen vorhandenen Teilchen eine beträchtliche positive Eigendoppelbrechung aufweisen. Die Myosinlösungen zeigen ferner die Erscheinung der anomalen Viskosität und die als „Gans-Effekt"[1]) bekannte Depolarisation des Tyndall-Lichtes. Die genannten Autoren schlossen daraus, daß im Myosinteilchen ein ultravisibles stäbchenförmiges Eiweißteilchen vorliegen müsse. Nach v. Muralt's Auffassung ist die Strömungsdoppelbrechung des Myosins ein Summationseffekt aus Orientierung und Deformation länglicher anisotroper Teilchen im Strömungsgefälle. Daß wir im Myosin das für die Doppelbrechung und Kontraktilität des Muskels verantwortliche Material vor uns haben, kann heute wohl als sicher bewiesen angesehen werden.

Die Methodik zur Erforschung von Feinstrukturen, die jenseits des Auflösungsvermögens der Lichtmikroskope liegen, hat man nach Jentzsch recht treffend als Molekularoptik bezeichnet. Auf dem Gebiete der Feinstruktur des Muskels ist diese Methodik in neuerer Zeit mit besonderem Erfolge von H. H. Weber und Mitarbeitern angewandt worden.

Weber gelang es, durch Einspritzen von Myosinlösungen in reines Wasser schwach doppelbrechende Myosinfäden herzustellen, die in optischer und mechanischer Hinsicht eine Art Modell der Muskelfibrille vorstellen [vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von H. H. Weber (1—3)]. Diese Fäden quellen in physiologischer Salzlösung so stark, daß ihre Eiweißkonzentration der des lebenden Muskels gleich, d. h. etwa 20proz., wird. Im Ambronn'schen Imbibitionsversuch mit Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsindex zeigt die Doppelbrechung der Myosinfäden das gleiche Verhalten wie die Doppelbrechung des Muskels selbst. Auch der Myosinfaden stellt also einen aus doppelbrechenden, ungefähr achsenparallel ausgerichteten Myosinstäbchen aufgebauten Wiener'schen Mischkörper vor. Unter Berücksichtigung des Myosingehaltes des Muskels ist die Dop-

[1]) v. Muralt und Edsall machten keine quantitativen Angaben über den Gans-Effekt des Myosins. Nach Wöhlisch und Belonoschkin unterscheidet sich das Myosin in dieser Hinsicht nicht sicher von andern Proteinen. Nach Wöhlisch (1) ist es bei Eiweißkörpern überhaupt nicht ohne weiteres möglich, aus der Depolarisation des Tyndall-Lichts Schlüsse auf die Teilchengestalt zu ziehen.

pelbrechung der Muskulatur sogar quantitativ durch diejenige des Myosins zu erklären. Von Weber stammen weiterhin wichtige Angaben über die Dimensionen der Myosinteilchen und den Aufbau des Myosinfadens bzw. der doppelbrechenden Abschnitte des Muskels aus diesen Teilchen. Beide sollen aus achsenparallel angeordneten, in ihrer Längsrichtung gefalteten Myosinmolekülen bestehen, von denen 200—250 Milliarden auf den qmm des Querschnittes entfallen. Die Moleküle sind zu 10—15 Milliarden Bündeln zusammengefaßt, deren Querdurchmesser etwa 50 ÅE bei einer Länge von mindestens 500 ÅE beträgt. Das Myogen ist nach Weber im Muskel gelöst; es soll sich im Sarcoplasma vorfinden und am Aufbau der Muskelfibrille, die ja auch in ihren einfachbrechenden Abschnitten aus gelartigen Eiweißstrukturen bestehen muß, nicht teilnehmen. Bezüglich weiterer Einzelheiten der ergebnisreichen Arbeiten Weber's muß auf das Original verwiesen werden.

Die großen Erfolge, die das röntgenspektrographische Verfahren bei der Erforschung der Struktur der Kristalle und Faserstoffe aufzuweisen hatte, legten den Gedanken nahe, diese Methode auch auf den Muskel anzuwenden. Dabei war nach Maßgabe der über die Feinstruktur des Muskels bereits bekannten Tatsachen von vornherein das Auftreten eines sog. Faserdiagramms (M. Polanyi) zu erwarten. Dieses wurde denn auch schon bei den ersten derartigen Versuchen von Herzog und Jancke (1921) an Froschmuskeln, die in stark gedehntem Zustande getrocknet waren, aufgefunden. Die Autoren erhielten auf ihren Diagrammen um den Durchstoßungspunkt einen Kreis, auf dessen Schnittpunkt mit dem Äquator zwei starke Punkte auftreten, deren Entfernung vom Durchstoßungspunkt einem Netzebenenabstand von ungefähr 10 ÅE (genau 9,94) entspricht. Sie beschreiben noch eine Anzahl weiterer Interferenzen, die denen eines von Ring- oder Spiralfasern herrührenden Faserdiagrammes entsprechen sollen. Von Wichtigkeit ist ferner ihre Angabe, daß spannungslos getrocknete, stark kontrahierte — gemeint ist wohl: in starker Kontraktur befindliche — Muskeln viel geringere Differenzierungen, d. h. mehr den Typus amorpher Bilder zeigen. Sie verweisen ferner auf eine gewisse Ähnlichkeit ihrer Diagramme mit den bei verschieden stark gedehntem Kautschuk beobachteten Interferenzerscheinungen.

Boehm (1) führte 1931 mit wesentlich verbesserter Methodik röntgenspektrographische Aufnahmen an getrockneten sowie vergleichsweise an lebenden Muskeln in ruhendem und im isotonisch oder isometrisch kontrahierten Zustande aus. Um bei den Kontraktionsversuchen die nötige Belichtungszeit von 6 Minuten zu erhalten, mußte bei Verwendung von Froschmuskulatur das Präparat bis zu 12mal ausgewechselt werden. Bei Verwendung des M. retractor penis der Schildkröte, der eine ungewöhnlich lange Zuckungsdauer besitzt und bei langsamer Reizung leicht 6 Minuten in maximaler Kontraktion erhalten werden kann, war ein Wechsel des Präparates während der Aufnahme nicht erforderlich. Boehm erhielt am getrockneten Präparat die bereits von Herzog und Jancke beschriebenen äquatorialen einfachen Interferenzpunkte mit der Identitätsperiode von 10 ÅE senkrecht zur Faserrichtung, woraus auf die Anwesenheit von Molekülketten mit einem der Identitätsperiode gleichen gegenseitigen Abstande geschlossen wurde. Da im lebenden, also wasserhaltigen Muskel die Identitätsperiode nur wenig größer, nämlich gleich 11 ÅE, gefunden wurde, schloß Boehm (2), daß bei der Quellung das Wasser in der Hauptsache zwischen die Molekülpakete oder Mizellen eingelagert wird, die selber gut geordnet bleiben (intermizellare, nicht intramizellare Quellung). Bei der isotonischen Kontraktion wurde ein Abblassen bzw. sogar ein völliges Verschwinden der Interferenzen gefunden, wofür eine Deformation der Mizellen als Ursache angenommen wurde. Die isometrische Kontraktion führte lediglich zu einer an der Grenze der Nachweisbarkeit liegenden Verschärfung der Interferenzpunkte.

Sehr interessant ist der von Boehm und Weber erhobene Befund, daß die bereits erwähnten Weber'schen Myosinfäden ein Röntgendiagramm ergeben, welches sich nicht von dem eines schwach kontrahierten Muskels unterscheiden läßt. Damit ist endgültig bewiesen, daß das Röntgendiagramm des Muskels auf ausgerichtetes Myosin zurückzuführen ist. Weber schätzt auf Grund der geringen Zunahme der Identitätsperiode bei der Quellung die Wasseraufnahme der einzelnen stäbchenförmigen Myosinmizelle zu etwa 30 Proz. Dieser Wassergehalt ermöglicht die Beweglichkeit der Moleküle im Myosinfaden und im Muskel, damit die starke Dehnbarkeit der beiden Gebilde. Ein lufttrockener Myosinfaden ist ebenso wenig dehnbar wie ein lufttrockener Muskel.

Die bisher letzte Phase in der röntgenspektrographischen Aufklärung der Muskelstruktur stellen die Arbeiten von Astbury und Mitarbeitern vor [Astbury (1, 2), vgl. auch Mark und Phi-

lipp sowie Schmitt]. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung der außerordentlichen Ähnlichkeit der Röntgendiagramme des Myosins und des Keratins. Das Röntgendiagramm des ruhenden, nicht gedehnten Muskels entspricht dem des α-Keratins, wie dies im ungespannten Haar vorliegt. Hier sollen die Myosin- bzw. Keratinketten nach der bekannten Auffassung Astbury's leicht gefaltet und gruppenweise zu „Wellrosten" zusammengesetzt sein. Durch Dehnung des Muskels oder Myosinfadens soll das Röntgendiagramm in eine andere Form übergehen, die völlig dem des durch Dehnen des Haares erzeugten β-Keratindiagramms entspricht. Astbury hält wegen der Übereinstimmung des Keratins und Myosins bei der Dehnung den Schluß für naheliegend, daß die Veränderung der Myosinfäden bei der Muskelkontraktion der sog. Superkontraktion des Keratins entspricht, wie sie durch Dampfbehandlung des Haares erzielt werden kann. Es ist dies die viel erörterte „Überfaltungstheorie der Muskelkontraktion". Hinsichtlich der stark hypothetischen Moelkülstrukturen des Keratins in der α-, β- und der überkontrahierten Form verweise ich auf die zusammenfassende Arbeit von Astbury (2) in dieser Zeitschrift, insbesondere Fig. 2 auf S. 137. Eine schematische Darstellung der „Wellroste" des Keratins findet sich ebenfalls in dieser Zeitschrift bei Astbury (1), Fig. 3 auf S. 343. Beide Arbeiten enthalten Diagramme der wichtigsten Faserproteine.

Unter den zahlreichen Problemen der Muskelmechanik möchte ich eins herausgreifen, das mir von besonderer und grundsätzlicher Bedeutung erscheint: es ist die Frage nach dem Wesen der Elastizität des Muskels.

Die hiermit aufgeworfene Fragestellung ist erst möglich geworden, seitdem wir wissen, daß bei den Festkörpern zwei völlig verschiedene Arten von Elastizität vorkommen. Es sind dies

1. die gewöhnliche Elastizität der bei weitem meisten Festkörper, wie Metalle, Kristalle usw., für die ich zur Unterscheidung von der zweiten Art der Elastizität den Namen Normelastizität vorschlagen möchte,

2. die sog. kautschukartige Elastizität oder Hochelastizität, als deren auffallendstes Merkmal eine im Vergleich zu den normelastischen Festkörpern ganz abnorm hohe reversible Dehnbarkeit angesprochen werden muß; die Hochelastizität ist eine vergleichsweise seltene Erscheinung, sie findet sich außer beim Kautschuk noch bei einigen andern hochpolymeren Körpern, beim elastischen Gewebe des tierischen Körpers und auch bei einigen anorganischen Körpern.

Die physikalische Natur der Normelastizität ist lange bekannt. Die hier wirksamen Kräfte sind keine anderen als die der interatomaren Anziehung. Bei ihrer Beanspruchung durch Dehnung bzw. Entspannung des Körpers findet eine quantitative Umwandlung von Arbeit in potentielle Energie bzw. von potentieller Energie in Arbeit statt, weshalb wir diese Form der Elastizität zur kurzen Kennzeichnung ihres Wesens als potentiell-energetische Elastizität bezeichnen können.

Von der Normelastizität völlig wesensverschieden ist die Hochelastizität. Wie ich dies erstmalig im Jahre 1926 auf Grund von Untersuchungen an dem elastischen Nackenband des Rindes, einem typisch hochelastischen Material, ausgesprochen habe [Wöhlisch (2)], beruht bei den hochelastischen Körpern der Widerstand gegen Dehnung nicht auf der Beanspruchung interatomarer Bindungen, sondern auf einem thermokinetisch bedingten Desorientierungsbestreben von vornherein oder erst durch äußeren Zug geordneter, länglich geformter Moleküle. Wir können diese Art der Elastizität, bei der die elastische Arbeit nicht zur potentiellen Energie, sondern zur Wärmeenergie in Beziehung steht, ihrem Wesen nach als thermokinetische Elastizität kennzeichnen.

Die thermokinetische Theorie (auch statistisch-kinetische Theorie) der Hochelastizität wird jetzt wohl allgemein anerkannt. Sie hat durch die schönen Arbeiten von Werner Kuhn und in jüngster Zeit von Horst Müller eine quantitativ-mathematische Fassung erhalten, wobei Kuhn, ähnlich wie Mark, von Entropiebetrachtungen statistischer Art, Müller von Betrachtungen im Sinne der kinetischen Gastheorie ausgeht. Die von den beiden Forschern gegebenen Formulierungen bilden keinen Gegensatz, sie ergänzen einander vielmehr [Schrifttum bei Wöhlisch (3)].

Nach dem heutigen Stande unseres Wissens unterscheiden sich die im Sinne der thermokinetischen Theorie echt-hochelastischen Festkörper durch folgende Eigenschaften von den normelastischen Festkörpern:

1. Sie zeigen eine sehr hohe reversible Dehnbarkeit, zumeist über 100 Proz.

2. Sie weisen einen sehr niedrigen Wert des Elastizitätsmoduls auf.

3. Sie zeigen die von mir unter dem Oberbegriff der „thermoelastischen Anomalie" zusammengefaßten Erscheinungen, die als zwei

verschiedene Seiten einer und derselben thermodynamischen Grundeigenschaft aufzufassen sind. Es sind dies:

a) ein negativer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (kurz: l. th. Ak.) oder, was damit identisch ist: ein positiver linearer thermischer Spannungskoeffizient (kurz: l. th. Sk.) in einer bestimmten Richtung, nämlich der Richtung der Orientierung,

b) der als Gough-Joule-Effekt bekannte anomale thermoelastische Effekt, der darin besteht, daß die adiabatische Dehnung exotherm, die adiabatische Entspannung endotherm verläuft.

4. Sie zeigen bei einem bestimmten Dehnungsgrad, dem „thermoelastischen Inversionspunkt" [Wöhlisch (4)] ein Umschlagen der thermoelastischen Anomalie in normales thermoelastisches Verhalten.

5. Zu den vorstehend aufgezählten, bei allen echt hochelastischen Systemen anzutreffenden Eigenschaften gesellt sich nun sehr häufig noch die 1925 beim Kautschuk von Katz entdeckte, durch Dehnung hervorgerufene Kristallisation des Materials. Sie ist nach einer ebenfalls bereits im Jahre 1926 gegebenen thermodynamischen Deutung [Wöhlisch (2)] eine Äußerung für das Bestehen eines „spannungsabhängigen Gleichgewichtes" zweier Phasen, für das eine modifizierte Form der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung Gültigkeit besitzt. Diese lautet

$$Q = T(L_1 - L_2)\frac{d\sigma}{dT}$$

oder exakter

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_L = T\left(\frac{\partial L}{\partial Q}\right)_T,$$

wobei Q die Umwandlungswärme (Schmelzwärme), $L_1 - L_2$ bzw. ∂L die Längenänderung bei der Umwandlung, σ die Zugspannung (Kraft pro Querschnittseinheit) und T die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes (Schmelzpunktes) bedeuten. Die Spannungsabhängigkeit des Umwandlungspunktes wurde erstmalig beim Kollagen gefunden [Wöhlisch (2), Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont], aus Analogiegründen für den Fall der Kristallisation des Kautschuks vorausgesagt und für dieses Material 1930 durch v. Susich und 1935 durch Thiessen und Wittstadt bestätigt [Näheres bei Wöhlisch (3)].

Je nachdem, ob bei den Längenänderungen der hochelastischen Körper Kristallisationserscheinungen fehlen oder vorhanden sind, unterscheiden wir die beiden Fälle der idealen und der nichtidealen Hochelastizität.

In thermodynamischer Hinsicht ist die ideale Hochelastizität dadurch gekennzeichnet, daß die innere Energie U des Materials sich bei Dehnung und Entspannung nicht ändert, also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$$

gilt. Es wird also, wie bei den idealen Gasen, die gesamte Arbeit auf Kosten der ausgetauschten Wärme Q bzw. der Entropie S bestritten. Bei der nichtidealen Hochelastizität dagegen ist mit der Dehnung eine Abnahme der inneren Energie verbunden, da durch das Auftreten der Kristallisationswärme die gesamte Wärmeabgabe größer ist als die aufgenommene Arbeit. Es gilt also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0.$$

Als eine von den Dimensionen des Materials unabhängige, zur kurzen zahlenmäßigen, thermodynamischen Kennzeichnung der möglichen Fälle normelastischen und hochelastischen Verhaltens besonders geeignete Größe erweist sich, wie unlängst gezeigt werden konnte [Wöhlisch (5)] der lineare thermische Spannungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{K}\right],$$

d. h. die in Bruchteilen der Anfangskraft K ausgedrückte, also relative, Änderung der Kraft pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Länge L. Näheres hierüber ergibt sich aus Tabelle I, in welcher ich in Analogie zur Hochelastizität auch auf dem Gebiet der normalen, potentiell-energetischen Elastizität einen idealen und einen nichtidealen Fall unterschieden habe.

Tabelle I.

Normelastizität		Hochelastizität	
ideal	nichtideal	ideal	nichtideal
$\beta = 0$	$\beta < 0$	$\beta = \frac{1}{T}$	$\beta > \frac{1}{T}$

In Fig. 1 ist der Energieaustausch normelastischer und hochelastischer Festkörper bei isotherm-reversibler Dehnung für die Fälle „idealen" und „nichtidealen" Verhaltens schematisch dargestellt.

Die Frage nach dem Wesen der Muskelelastizität kann heute in der präzisen Form gestellt werden: zeigt der Muskel Normelastizität oder echte thermokinetische Hochelasti-

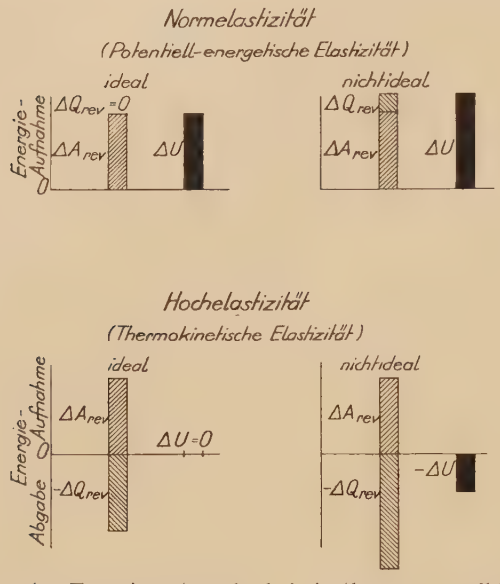


Fig. 1. Energieaustausch bei isotherm-reversibler Dehnung normelastischer und hochelastischer Festkörper.

ΔA_{rev} = ausgetauschte Arbeit,
ΔQ_{rev} = ausgetauschte Wärme,
ΔU = Änderung der inneren Energie des Festkörpers.
Es gilt $\Delta U = \Delta A_{rev} + \Delta Q_{rev}$.

zität? Ist letzteres der Fall, so ist wiederum zu prüfen, ob es sich um das Vorliegen idealer oder nichtidealer Hochelastizität handelt.

Daß die Elastizität des Muskels wenigstens teilweise thermokinetischer Natur ist, kann heute wohl als sicher angesehen werden. Hierfür sprechen folgende Befunde:

1. Der Muskel weist eine starke reversible Dehnbarkeit auf, wie sie sonst nur an echt hochelastischen Systemen beobachtet wird. Es sind z. B. von Triepel Dehnungen bis zu 200 Proz. beobachtet worden.

2. Der Elastizitätsmodul des Muskels ist außerordentlich klein. Wöhlisch und Clamann (2) fanden z. B. für den M. Sartorius des Frosches Werte von etwa 0,001 kg/qmm (Wert für Kautschuk etwa 0,05 kg/qmm).

3. Der Muskel verhält sich bei fehlender oder nur mittelstarker Dehnung thermoelastisch anomal. Die Klärung dieser Frage hat besondere Schwierigkeiten bereitet und kann in quantitativer Hinsicht auch heute noch nicht als ganz abgeschlossen gelten [Näheres bei Wöhlisch (3, 4)]. Sicher ist, daß der l. th. Ak. des Muskels ebenso wie der des elastischen Gewebes schon im ungedehnten Zustande negativ ist, im Gegensatz zum Verhalten des Kautschuks, der erst oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades thermoelastisch anomal wird.

4. Bei etwa 35 Proz. Dehnung wird der von Wöhlisch und Clamann (3) entdeckte thermoelastische Inversionspunkt des Muskels erreicht, bei höheren Dehnungen verhält er sich also thermoelastisch normal. Die Messung der bei Dehnung und Entspannung auftretenden thermoelastischen Wärmetönungen durch Hill's Schüler Feng bestätigte in großen Zügen die bei Messung der thermischen Ausdehnung erhaltenen Ergebnisse.

Was die Frage nach dem Vorliegen idealer oder nichtidealer Hochelastizität betrifft, so hatten sich K. H. Meyer und Picken auf Grund von graphisch ausgewerteten Messungen der Temperaturabhängigkeit der elastischen Ruhekraft des Muskels für einen wesentlichen Anteil nichtidealer Hochelastizität ausgesprochen. Berechnet man [Wöhlisch (5)] nach den von diesen Autoren mitgeteilten Messungen den l. th. Sk., so erhält man die Werte $\beta = 5{,}10 \cdot 10^{-3}$ und $\beta = 5{,}20 \cdot 10^{-3}$. Da diese Werte viel größer sind als die zugehörigen Werte von $\frac{1}{T}$ — diese betragen $3{,}51 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3{,}56 \cdot 10^{-3}$ — so müßte in Übereinstimmung mit der Auffassung von Meyer und Picken auf nichtideale Hochelastizität geschlossen werden, falls die Messungen selbst richtig sind. Unsere eigenen Untersuchungen zu dieser Frage sind noch nicht abgeschlossen, einige wenige orientierende Vorversuche zeitigten Ergebnisse, die mit denen von Meyer und Picken gut übereinstimmen. Nicht zutreffend ist dagegen die Angabe dieser Autoren, daß der ungedehnte Muskel sich thermoelastisch normal verhalte [vgl. Wöhlisch (4)].

Die Frage nach dem Wesen der Elastizität des ruhenden Muskels ist zwar ein wichtiges, jedoch nicht das wichtigste Problem der Muskelphysiologie. Als das wichtigste wird wohl jedem die Frage nach dem Wesen des Kontraktionsmechanismus erscheinen. Hier ist nun die Vermutung naheliegend, daß auch die bei der aktiven Kontraktion entwickelten Kräfte vielleicht thermokinetischer Natur sind [vgl. Wöhlisch (4)]. Eine derartige Auffassung braucht nicht in Widerspruch zu der von Astbury vertretenen Hypothese zu stehen, daß die Kontraktion des Muskels einen der „Superkontraktion" des Keratins entsprechenden Vorgang an den Myosinketten vorstellt. In diesem Zusammenhange sind neuere Untersuchungen von Elöd, Nowotny und Zahn von Interesse, nach denen bei der Wolle echte Hochelastizität vorzuliegen scheint. Sie haben

auch die Vermutung geäußert, daß die durch Heißwasserbehandlung der Wolle hervorgerufene Superkontraktion die Äußerung eines negativen l. th. Ak. vorstelle.

Schrifttum.

Astbury, W. T., 1. Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).
— 2. Kolloid-Z. **83**, 130 (1938).
Boehm, G., 1. Z. Biol. **91**, 203 (1931).
— 2. Kapitel „Muskel" in „Medizinische Kolloidlehre" (Dresden und Leipzig 1935), 636.
Boehm, G., und H. H. Weber, Kolloid-Z. **61**, 269 (1932).
Botazzi, F., und G. Quagliariello, Arch. int. Physiol. **12**, 234 (1912).
Ebner, V. v., Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen (Leipzig 1882).
Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, 1. Kolloid-Z. **93**, 50 (1940).
— — — 2. Meliands Textilberichte **1940**, 617.
Hartree, W., und A. V. Hill, Proc. Roy. Soc. London B **104**, 1 (1928).
Herzog, R. O., und W. Jancke, Naturwiss. **14**, 1223 (1926).
Jentzsch, H., Z. wiss. Mikroskop. **47**, 145 (1930).
Katz, I. R., Naturwiss. **13**, 410 (1925).
Mark, H., und H. Philipp, Naturwiss. **25**, 119 (1937).
Meyer, K. H., und L. R. Picken, Proc. Roy. Soc. London B **124**, 29 (1937).
Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).
Muralt, A. v., 1. Pflügers Arch. **230**, 299 (1932).
— 2. Kolloid-Z. **63**, 228 (1933).
Muralt, A. v., und I. T. Edsall, J. biol. Chem. **89**, 315, 351 (1931).
Polanyi, M., Naturwiss. **9**, 337 (1921).
Schmitt, F. O., Naturwiss. **25**, 709 (1937).
Stübel, H., Pflügers Arch. **201**, 629 (1923).
Stübel, H., und T. Y. Liang, Chinese J. Physiol. **2**, 139 (1928).
Triepel, H., Einführung in die physikalische Anatomie (Wiesbaden 1902).
Weber, H. H., 1. Erg. Physiol. **36**, 109 (1933).
— 2. Naturwiss. **27**, 33 (1939).
— 3. Die Umschau **1939**, 171.
Wöhlisch, E., 1. Biochem. Z. **294**, 145 (1937).
— 2. Verh. physik.-med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926).
— 3. Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).
— 4. Naturwiss. **28**, 305 (1940).
— 5. Kolloid-Z. **95**, 296 (1941).
Wöhlisch, E., und H.-G. Clamann, 1. Z. Biol. **92**, 261 (1932).
— — 2. Pflügers Arch. **237**, 590 (1936).
— — 3. Z. Biol. **91**, 399 (1931).
Wöhlisch, E., und B. Belonoschkin, Biochem. Z. **284**, 353 (1936).
Wöhlisch, E., und P. du Mesnil de Rochemont, Z. Biol. **85**, 406 (1927).

Diskussionsbemerkungen:

Weber (Königsberg): 1. Die Anwendung der Theorie der kinetischen Elastizität findet meines Erachtens eine gewisse Schwierigkeit grundsätzlicher Art in dem — auf potentieller Energie beruhenden — Ordnungszustand des Muskels. Wichtiger ist eine spezielle Schwierigkeit: Bei einem gleichmäßigen „Seitenkettenabstand" der Fadenmoleküle von 11 Å (entsprechend der Lage der Äquatorialpunkte des Röntgendiagramms) sind Rotationen um den Valenzwinkel unmöglich. K. H. Meyer teilte mir infolgedessen brieflich mit, er nähme kinetische Elastizität nur für die amorphen Teile des Muskels an. Da aber nach K. H. Meyer — im Gegensatz zum Vortragenden — die Spannung des Muskels ausschließlich auf kinetischer Elastizität beruht, müßten die kristallisierten Teile unelastisch sein. Röntgendiagramm und Eigendoppelbrechung zeigen aber, daß auch sie an den Änderungen teilnehmen — also unter Umsetzung potentieller Energie.

2. Die Längenänderungen der geordneten Bezirke erscheinen deshalb wichtig, weil diese die Träger der aktiven Muskelkontraktion sind. K. H. Meyer sieht infolgedessen konsequenterweise die aktive Kontraktion als Wirkung potentieller Energie an. Herr Wöhlisch hat in seiner vorbildlichen Vorsicht sich hierüber nicht abschließend ausgesprochen. Aber er hat angedeutet, daß er eine Entspannungshypothese für möglich hielte, nach der die Aufhebung einer potentiellen Sperrung eine kinetisch-elastische Kontraktion ermöglicht. Ich möchte fragen, wie sich hiermit die Anspannungswärme der Kontraktion verträgt. Denn ein kinetischer Mechanismus müßte ja zur Abkühlung führen. Man könnte die Entspannungshypothese meines Erachtens retten, nur wenn man annimmt, die Aufhebung der potentiellen Sperrung erfordere so hohe Energiebeträge, daß diese Abkühlung dadurch kompensiert und außerdem noch Wärme nach außen abgegeben würde. Damit aber hätte die Entspannungshypothese ihre thermo-dynamische Sonderstellung und Eigentümlichkeit verloren.

3. Herr Brill hat ganz recht: Wenn der sogenannte Seitenkettenabstand der Hauptvalenzketten von 11 Å auf starrer Verbindung nach Astbury beruhte, könnten die Kettenglieder weder potentiell noch kinetisch aus dem einen Faltungszustand in den anderen rotieren. Aber wenn man die starre Verbindung aufgibt, kann doch die Deutung der Äquatorialpunkte als seitlicher Abstand festgehalten werden. Daß man ihn dann für jeden Dehnungsgrad auf Grund des Röntgendiagramms als gegeben annehmen muß, schließt nicht aus, daß er während des Bewegungsvorgangs der Längenänderung unregelmäßig wird oder verschwindet. Dann aber wäre während des Bewegungsvorganges selbst eine Rotation der Kettenglieder in neue Lagen möglich, in der sie dann allerdings wieder mit dem Seitenabstand von 11 Å einfrieren würden. Solch ein Vorgang wäre mit einer potentiell bedingten Längenänderung vereinbar, mit einer kinetischen Längenänderung nicht. Denn die kinetisch bedingte Gleichgewichtslänge beruht nicht auf einem statischen, sondern auf einem dynamischen Gleichgewicht.

Richter (Ankara): Als Histologe und Physiologe möchte ich darauf hinweisen, daß eine Erklärung des Vorganges der Kontraktion der tierischen Muskulatur

kolloidchemisch häufig folgendermaßen dargestellt wird: Die „kontraktile Fibrille", welche sich immer in der Muskelsubstanz nachweisen läßt, wird dadurch zur Quellung und Verkürzung gebracht, daß in dem sie umgebenden „Sarkoplasma" durch Nervenreiz eine saure Reaktion entsteht. Bei der reversen Erschlaffung wird die Säure durch einen chemisch-physikalischen Prozeß wieder fortgeschafft („verbrannt"). Auch die Totenstarre des Muskels wird in dieser Weise als eine letzte Kontraktion betrachtet, auf welche keine normale physiologische Erschlaffung mehr folgt. Die feststellbaren physiologischen Untersuchungsergebnisse sollen mit dieser Erklärung übereinstimmen.

Martin Heidenhain erklärt in seinem Werke: „Plasma und Zelle" im Abschnitt: Architektonik der quergestreiften Muskelfaser, die zu beobachtenden „Noniusperioden" der „Komma" durch einen wendeltreppenartigen, also spiraligen Aufbau der ganzen Faser. Wenn man nun berücksichtigt, daß derselbe Forscher bei Aufstellung seiner „Protomerentheorie" als tiefstes Strukturprinzip der lebendigen Masse in der Erscheinung der Entbündelung und „Encapsis" einen Beweis sieht, daß eine gegebene Aufbauform bis in die kleinsten Teilkörper hinein sich wiederholt, so kann in der sogenannten „Überfaltungstheorie" der Molekülanordnung des Vortragenden eine Bestätigung gesehen werden, daß es sich auch hier um eine wellen- oder spiralartige Aneinanderordnung handelt, bei dreidimensionaler Vorstellung.

Für die jetzige Arbeitstagung hatte ich einen Vortrag angemeldet, welcher leider nicht mehr in die Vortragsfolge aufgenommen wurde, mit dem Thema: „Die Wellen-, Spiral- und Wirbel-Struktur lebendiger Kolloide und die Anwendung dieser Vorstellung auch auf die anderen Kolloide". Auch schon auf der Tagung im Herbst 1936 hier in Dresden hatte ich in meinem Vortrage: „Kontinuität und Diskontinuität in den stofflichen Beziehungen und die Möglichkeit der Überbrückung dieses Gegensatzes" auf die Bedeutung der Wellen-, Spiral- und Wirbel-Auffassung in der Struktur der Kolloide hingewiesen. Leider wurde damals die Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift abgelehnt.

Brill (Ludwigshafen): Astbury hat neuerdings seine Ansichten über die Struktur des α-Keratins zurückgezogen und er sagt eigentlich bezüglich der Struktur: Etwas Genaues weiß man nicht. Man kann also nicht alles, was Astbury aus seinen Röntgendiagrammen geschlossen hat, als bare Münze nehmen. Tatsächlich ist doch die Auswertung der Diagramme nur schematisch. Es fehlt das Zwingende des Beweises. Es kann so sein, muß aber nicht so sein.

Ostwald (Leipzig): Zu dem schönen Überblick, den uns Herr Wöhlisch gegeben hat, möchte ich nur nebenbei bemerken, daß ich immer noch schlucken muß, wenn ich den Röntgeneffekt des gedehnten Kautschuks ohne Vorbehalt als einen normalen Kristallisationsprozeß behandelt höre. Denn noch immer bin ich der Ansicht, daß scharf unterschieden werden sollte zwischen einem Feldeffekt (hier dem der Dehnung) und der Wirkung nichtgerichteter physikalischer Variablen wie Druck und Temperatur. Ich bezweifle gar nicht, daß auch Kautschuk kristallisieren kann, z. B. bei niedriger Temperatur. Ich halte aber nach wie vor das Auftreten einer neuen Phase infolge von Temperaturerniedrigung für grundverschieden von dem Auftreten eines auf Röntgenstrahlen ansprechenden akzidentellen Raumgitters infolge von außen ansetzender gerichteter Kräfte. Schon der ungeheure Unterschied in der Geschwindigkeit der Gitterbildung in den zwei Fällen und die auffällig glatte Reversibilität des einen Effektes zeigt meiner Meinung nach, daß hier zwei verschiedene Erscheinungen vorliegen, trotzdem das Röntgenbild in beiden Fällen ähnlich sein mag. Der durch das Punktdiagramm indizierte Ordnungszustand im gedehnten Kautschuk beruht ebensowenig auf dem Auftreten echter Kristalle, wie der im fließenden Na-Oleat nach dem grundlegenden Versuch von Heß und Mitarbeitern durch das Sicheldiagramm indizierte Ordnungszustand auf dem Auftreten echter Fasern. Unter „echten" Kristallen und Fasern verstehe ich dabei solche, die durch ein inneres oder eigenes, aber nicht durch ein äußeres oder „akzidentelles" Feld in ihrem charakteristischen Zustand erhalten werden.

Wöhlisch (Würzburg), Schlußwort: Die endgültige Klärung der Frage nach dem thermokinetischen Anteil an der Gesamtelastizität des Muskels wird noch ausgedehnte weitere experimentelle Arbeit erfordern, womit der Vortragende zur Zeit beschäftigt ist. Grundsätzlich kann man wohl sagen, daß alle Äußerungen der Muskelelastizität als Summations- oder Interferenzeffekte aus einem potentiell-energetischen und einem thermokinetischen Anteil aufzufassen sind, wie dies z. B. Houwink einmal sogar für den Fall der sogenannten „idealen" Kautschukelastizität vermutet hat.

Falls die auf Bethe zurückgehende Entspannungshypothese der Muskelkontraktion zu Recht bestünde und außerdem die aktive Kraft des kontrahierten Muskels überwiegend kinetischer Natur sein sollte — worüber wir nichts genaues wissen — müßte auch nach meiner Ansicht die exotherme Anspannungswärme der Muskelkontraktion in dem soeben von Herrn Weber angedeuteten Sinne aufgefaßt werden. Soviel ich sehe, bietet die Entspannungshypothese die bisher einzige Möglichkeit zur Deutung des sogenannten „Weber'schen Paradoxons" der Muskelkontraktion. [Näheres hierüber bei Wöhlisch, Naturwiss. **28**, 305, 326 (1940).]

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Königsberg.

Elastische Nachwirkungen am Muskel und kinetische Elastizität.

Von H. H. Weber (Königsberg). (Eingegangen am 26. Juni 1941)

Die außerordentliche Bedeutung des Prinzips der kinetischen Elastizität für Feinbau, Mechanik und Thermodynamik von Fadenmolekülsubstanzen ist durch den glänzenden Bericht von Herrn Wöhlisch so deutlich geworden, daß ich ohne weiteres mit diesem Kurzvortrag in seinem Schlepptau segeln kann.

Die Verteilung der elastischen Arbeit auf Änderungen der „inneren (potentiellen) Energie" und auf kinetische (Wärme-)Energie ist durch rein thermodynamische Analyse z. Z. beim Muskel noch nicht möglich. Dagegen gilt: Elastische Nachwirkungen können nie unkompliziert kinetischer Art sein, da reine elastische Längenänderungen ebenso momentan erfolgen wie Volumenänderungen von Gasen bei Druckänderungen; momentane Elastizität dagegen kann alles, sowohl kinetisch wie potentiell sein.

Der Muskel besitzt beide Arten von Elastizität, die mit Hilfe geeigneter Apparatur quantitativ getrennt werden können (Fig. 1). Das Nach-

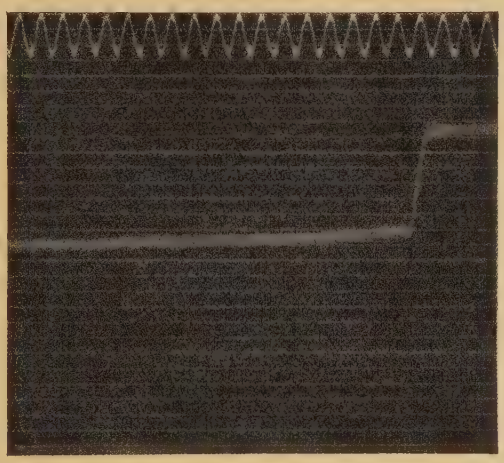


Fig. 1. Dehnung eines Froschmuskels, optische Registrierung. Obere Kurve Stimmgabel, untere Kurve Länge. Steiler Teil = momentane Dehnung, scharf absetzend der schräge Abfall der Nachdehnung.

einander der momentanen und der nachträglichen Längenänderung ist erklärt worden [Lewin und Wyman[1])] durch Hintereinanderschaltung eines ungedämpften und eines gedämpft elastischen Systems (Fig. 2a). K. H. Meyer[2]) schaltet zwei Systeme ineinander: Zug am Muskel z. B. spannt alle kinetisch verkürzten Fadenmoleküle (Momentandehnung). Dann rutschen die Moleküle des einen Systems ab, wodurch sich das andere System stärker dehnt (Nachdehnung). Man kann auch diesen Mechanismus durch ein Zweifedersystem darstellen (Fig. 2b). Beide Modellsysteme sind reversibel, beide Modelle führen zu der Forderung, daß die Nachwirkung — unabhängig vom Betrage der Längenänderung — immer den gleichen Anteil der gesamten elastischen Änderung ausmachen muß.

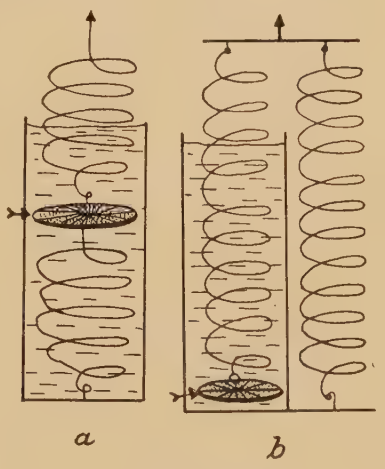


Fig. 2.
a) Federmodell nach Lewin und Wyman. Obere Feder ungedämpft, untere gedämpft. Dazwischen Dämpfungsscheibe in viskoser Flüssigkeit.
b) Nach K. H. Meyer rechte Feder an beiden Enden befestigt, linke Feder gedämpft abrutschend, Dämpfungsscheibe unten. Zugrichtung in beiden Modellen nach oben.

Ferner: Bei einer gegebenen Längenänderung muß ein bestimmter Momentan- und ein bestimmter Nacheffekt auftreten, unabhängig davon, ob die Längenänderung auf einmal oder in mehreren Absätzen stattfindet.

Wir nennen: l = Federlänge bei der Spannung Null, dl = Abweichung der Anfangslänge der Feder von der Länge bei der Spannung Null, Δdl = Längenänderung während des Dehnungs- oder Entspannungsversuches, q = Querschnitt der Feder, sp = Spannung, Δsp = Spannungsänderung während des Versuches, E = Elastizitätsmodul; die Bezeichnung mit

[1]) Lewin und Wyman, Proc. Roy. Soc., Ser. B **101**, 218 (1927).

[2]) K. H. Meyer und L. E. R. Picken, Proc. Roy. Soc., Ser. B **124**, 29 (1937).

dem Index 1 gilt für die ungedämpfte Feder, dem Index 2 für die gedämpfte Feder, ohne Index für das gesamte System, mit dem Index m für die momentane Spannungsänderung, g für die Spannungsänderung bis zur Gleichgewichtsspannung. Es ergibt sich:

Modell nach Lewin und Wyman.

$$\Delta sp_m = \Delta sp_1 = \frac{\Delta\, dl}{l_1} \cdot q_1 E_1$$

$$\Delta sp_g = \Delta sp_1' = \Delta sp_2 = \Delta\, dl \cdot \frac{q_1 E_1 q_2 E_2}{l_1 q_2 E_2 + l_2 q_1 E_1}$$

und

$$\frac{\Delta sp_m}{\Delta sp_g} = \frac{l_1 q_2 E_2 + l_2 q_1 E_1}{l_1 q_2 E_2} \qquad (1a)$$

$$= \frac{l_1 q_2 + l_2 q_1 \frac{E_1}{E_2}}{l_1 q_1} \qquad (1b)$$

Meyer-Modell.

$$\Delta sp_m = \Delta sp_1 + \Delta sp_2 = \frac{\Delta dl}{l_1} \cdot q_1 E_1 + \frac{\Delta dl}{l_2} \cdot q_2 E_2$$

$$\Delta sp_g = \Delta sp_1 = \frac{\Delta dl}{l_1} \cdot q_1 E_1$$

$$\frac{\Delta sp_m}{\Delta sp_g} = \frac{\frac{q_1 E_1}{l_1} + \frac{q_2 E_2}{l_2}}{\frac{q_1 E_1}{l_1}} \qquad (2a)$$

$$= \frac{\frac{q_1}{l_1} + \frac{q_2}{l_2} \cdot \frac{E_2}{E_1}}{\frac{q_1}{l_1}}. \qquad (2b)$$

Momentanwirkung und elastische Nachwirkung sind hier gekennzeichnet durch die momentane Spannungsänderung (Δsp_m) und durch die Spannungsänderung zwischen der Gleichgewichtsspannung vor und nach einer bestimmten Dehnung (Δsp_g). Das Verhältnis dieser beiden Spannungen — dasselbe würde bei konstanter Spannung für die entsprechende Längenänderung gelten — ist für beide Federmodelle konstant, weil alle linken Größen der Gleichung Materialkonstanten sind.

Diese Federmodelle sind nun Modelle für Substanzen, in denen der Elastizitätsmodul keine Konstante ist, sondern mit wachsendem Dehnungsgrad wächst. Die Gleichung (1b) zeigt, daß beim Lewin-Wyman-Modell das konstante Verhältnis von Momentan- und Gleichgewichtsspannung erhalten bleibt, solange E_1 und E_2 proportional wachsen. Sonst ändert es sich — und zwar verschieden — je nachdem, ob E_1 oder E_2 mit der Verlängerung stärker wächst. Dagegen bleibt die Größe des Nacheffektes davon unabhängig, ob die Längenänderung auf einmal oder in mehreren Absätzen stattfindet. Denn $\frac{E_1}{E_2}$ hat für jeden Punkt des Spannungslängendiagramms einen bestimmten Wert — unabhängig davon, ob das System auf diesen Punkt in mehreren oder in einem Absatz, langsam oder schnell gebracht ist. Bei dem Meyer-Modell führt Anwachsen von E mit der Dehnung dazu, daß bei elastischer Beanspruchung des hochgedehnten Systems verhältnismäßig kleinere Nachwirkungen stattfinden als beim niedrig gedehnten System. Dies ergibt sich aus der Gleichung (2b): Denn E_1 wächst mit der Dehnung, E_2 aber bleibt konstant, weil die Feder 2 immer wieder auf die Länge abrutscht, die der Spannung Null entspricht. Bei der Dehnung in mehreren Absätzen wird die Nachdehnung kleiner als bei derselben Dehnung in einem Zug: Während im ersten Falle beide Federn um den vollen Betrag gedehnt werden und somit E_1 und E_2 stark anwachsen, wird dies im zweiten Fall nur für E_1 gelten. Denn in den Zeiträumen zwischen den einzelnen Absätzen der Längenänderung verkürzt sich Feder 2 immer wieder so weit, daß ihr Elastizitätsmodul auf den niedrigen Wert des ungedehnten Materials zurückkehren kann.

Wir prüfen am Muskel zunächst, ob das Verhältnis von elastischer Wirkung zu elastischer Nachwirkung gleich bleibt, wenn wir den Muskel von verschiedenen Ausgangsspannungen und den zugehörigen Ausgangslängen immer auf dieselbe Endspannung und Endlänge bringen. Fig. 3 und 4 zeigt, daß das nicht so ist: Vielmehr gehört zu einer bestimmten Endspannung und Endlänge des Muskels ein bestimmter Betrag an elastischer Nachwirkung — gleichgültig, ob der Muskel durch

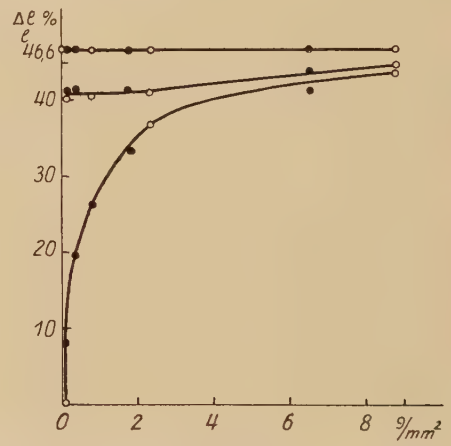


Fig. 3. Dehnung desselben Sartorius von rana temporaria auf dieselbe Spannung am Schluß (11,7 g/qmm) von verschiedenen Anfangsspannungen aus. Abszisse = Anfangsspannungen; Ordinate = Verlängerung in Proz. der Länge bei der Spannung 0,1 g/qmm. Untere Kurve — Verlängerung bei den verschiedenen Anfangsspannungen, mittlere Kurve — zugehörige Verlängerung vor Beginn der elastischen Nachwirkung nach Übergang auf die Spannung 11,7 g/qmm, oberste Kurve — Gleichgewichtsverlängerung bei Spannung 11,7 g/qmm. Der Abstand zwischen der unteren und der mittleren Kurve gibt also jeweils die Momentandehnung, zwischen der mittleren und der oberen Kurve die Nachdehnung. Temperatur: 23° C.

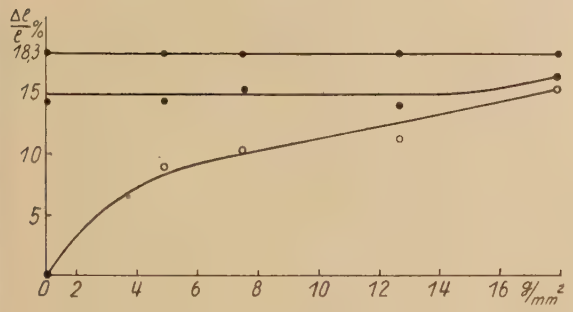


Fig. 4. Wie Fig. 3, aber geringere Dehnung, anderer Muskel. Temperatur: 4° C.

eine große oder kleine Längen- und Spannungsänderung auf das neue Gleichgewicht gebracht ist.

Das bedeutet, daß das Verhältnis von elastischer Nachwirkung zur Momentanwirkung sich um so mehr zugunsten der Nachwirkung verschiebt, je stärker der Muskel schon vorher gedehnt war. Dies steht im Widerspruch zu den Vorhersagen des Meyer-Modells. Denn da müßte das Gegenteil eintreten. Für das Lewin-Wyman-Modell würde dieser Befund heißen, daß der Elastizitätsmodul des ungedämpften Systemes mit der Dehnung viel stärker wachsen müßte als beim gedämpften System.

Der Myosinfaden verhält sich wie der Muskel (Fig. 5). Hieraus folgt, daß auf jeden Fall die beiden elastischen Systeme, die den zwei Federn der beiden Modellvorstellungen zugrunde liegen, nicht als zwei chemisch verschiedene Eiweißsysteme verstanden werden dürfen.

Wird die Spannung des Muskels in mehreren Absätzen geändert statt in einem Zug aber

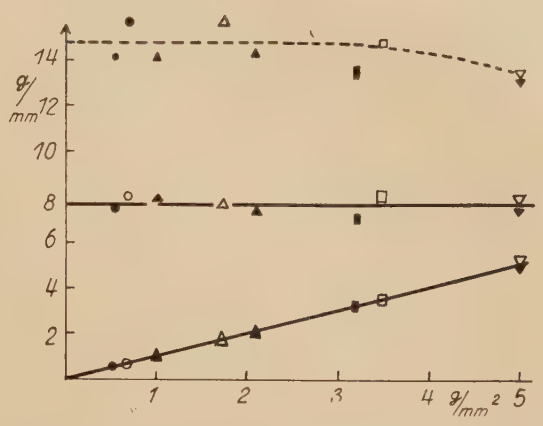


Fig. 5. Dehnung des Myosinfadens von verschiedenen Anfangsspannungen (Abszisse) auf dieselbe Gleichgewichtsspannung (Ordinate). Untere Linie = Anfangsspannung, mittlere Linie = Gleichgewichtsspannung, obere Linie = maximale Spannung vor Beginn der Nachwirkung. Temperatur: 23° C. Der Abstand zwischen der unteren und der oberen Linie gibt die Spannungszunahme vor Beginn der Nachwirkung, der zwischen der oberen und der mittleren Linie die Spannungsabnahme während der Nachwirkung.

um denselben Betrag, so bleibt die Gesamtlängenänderung dieselbe (z. B. Tabelle I). Aber der Anteil der Nachwirkung wächst um so mehr auf Kosten der momentanen Längenänderung in je mehr Stufen die Spannungsänderung unterteilt wird (Tabelle I, Fig. 6). Dieselben molekularen Falten, die sich bei Änderung in einem Zug momentan bilden (Entspannung) oder strecken (Spannungszunahme), tun das zum Teil nachträglich, wenn die Spannung in mehreren Absätzen

Tabelle I. Entspannung gedehnter Sartorien von Ran. temp.

Spannung in g/qmm	Δl in Proz. der Ruhelänge				Spannung in g/qmm	Δl in Proz. der Ruhelänge			
	unterteilt		nicht unterteilt			unterteilt		nicht unterteilt	
	Momentan	Nachwirkung	Momentan	Nachwirkung		Momentan	Nachwirkung	Momentan	Nachwirkung
10,3	↓	↓	»	»	5,0	↓		»	»
5,4	1,7	0,2			2,8	1,4	0,5		
3,2	↓ 1,9	↓ 0,4			1,6	↓ 1,7	0,8		
1,5	↓ 2,5	↓ 0,6			0,8	↓ 2,5	1,0		
1,0	↓ 1,9	↓ 0,8	10,5	0,5	0,4	↓ 2,9	1,3	10,2	1,4
Summe	8,0	2,0	10,5	0,5	Summe	8,5	3,6	10,2	1,4
	10,0		11,0			12,1		11,6	
$\frac{\Delta l_{nach}}{\Delta l_{gesamt}}$	0,2		0,05			0,29		0,12	

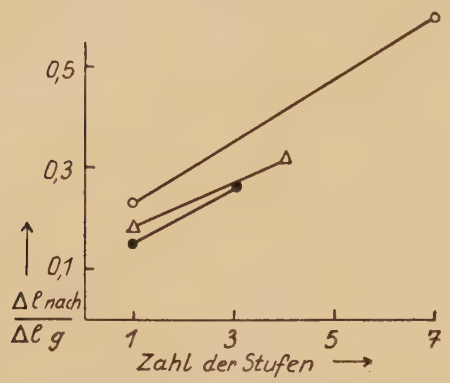


Fig. 6. Dehnung verschiedener Sartorien durch jeweils dieselbe Spannungsänderung in einer Stufe und in mehreren Stufen. Ordinate: Anteil der Nachdehnung (Δl_{nach}) an der Gesamtdehnung (Δl_g). Abszisse = Zahl der Dehnungsstufen.

geändert wird. Dies verträgt sich mit keinem der beiden Modelle. Damit scheidet auch das Lewin-Wyman-Modell endgültig für die Interpretation des Muskels aus.

Wie schon 1934 abgeleitet wurde[3]), müssen dagegen alle beobachteten Effekte auftreten sowohl wenn die Spannung rein auf potentieller Energie beruht als auch bei kinetischer Elastizität, kompliziert durch Kristallisation der Fadenmoleküle in gestreckter Stellung. Einen gewissen Anhalt für die Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten gibt der Vergleich der elastischen Nachwirkung bei zwei um 20° C verschiedenen Temperaturen und gleicher Spannungsänderung. Da Kristallisation ein exothermer Vorgang ist, sollte eine auf Kristallisation beruhende Nachdehnung bei der höheren Temperatur kleiner sein. Sie ist es beim Muskel nicht (Fig. 7). Wird die Nachwirkung als Abnahme der Spannung gemessen, so müßte entsprechend die Spannungsabnahme bei der Nachwirkung geringer sein — und zwar nach Umrechnung aus den Ergebnissen von Meyer und Picken — für eine Temperaturdifferenz von 20° um etwa 6 Proz. der Änderung der Gleichgewichtsspannung.

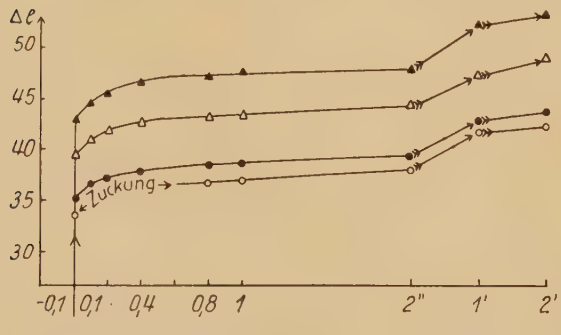


Fig. 7. Verlängerung desselben Sartorius bei derselben Spannungszunahme in Ringer bei 8° C ○○○○, bei 22,5° C ●●●●, in isotonischer Rohrzuckerlösung bei 6° C △△△△, bei 22° C ▲▲▲▲. Ordinate = Verlängerung, Abszisse = Zeit.

Meyer und Picken[4]) finden die Spannung eines gedehnten Muskels maximal um $^2/_{300}$ erhöht, wenn die Temperatur um 1° steigt. Diese Erhöhung würde zu $^1/_{300}$ auf Zunahme der kinetisch elastischen Spannung beruhen, zu $^1/_{300}$ aber auf geringerer Kristallisation infolge der Temperaturerhöhung. Weil die Kristallisation nach dem Vorschlag von Meyer an der elastischen Nachwirkung schuld sein soll, müßte die Spannungsabnahme der Nachdehnung für jeden Grad Temperaturerhöhung um $^1/_{300}$ der Gleichgewichtsspannung geringer werden — für eine Temperaturerhöhung von 20°, also um 6,7 Proz.

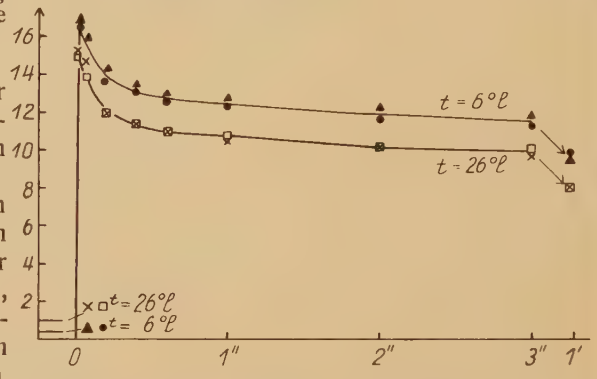


Fig. 8. Dehnung desselben Myosinfadens um denselben Betrag. Obere Kurve Spannungsänderung bei 6° C, untere Kurve bei 26° C. Ordinate = Spannung, Abszisse = Zeit.

Wenn im Versuch (Fig. 8) die Spannung bei der Nachdehnung eines Myosinfadens bei 6° C um 7,0 Teilstriche abnimmt, so müßte sie bei 26° nur um 6,35 Teilstriche (7,0—0,65; 0,65 = 6,5 Proz. der Gleichgewichtsspannung von 10 Teilstrichen) abnehmen. Sie nimmt aber ebenfalls um 7,1 Teilstrich ab.

Daß außer dem Betrag der Nachwirkung auch ihre Geschwindigkeit wenig oder nicht temperaturabhängig erscheint, zeigt, daß die Aktivierungswärme der Elementarprozesse, die der Nachwirkung zugrunde liegen, klein ist. Daß die Nachdehnung trotzdem lange dauert, könnte z. B. erklärt werden durch die Annahme, mehrere Kettenglieder dürften sich nur gleichzeitig strecken. Denn solche Koinzidenz würde auch bei großer Häufigkeit von Stößen der notwendigen Energie selten sein.

Ich stelle zusammenfassend fest: Das beobachtete Verhältnis von elastischer Wirkung zu

[3]) H. H. Weber, Erg. Physiol. **36**, 109 (1934).

[4]) Meyer und Picken, a. a. O.

elastischer Nachwirkung läßt sich vorhersagen unter der Annahme von Fadenmolekülen, die sich auf Grund potentieller Energie falten. Eine unkomplizierte Erklärung auf Grund kinetischer Elastizität ist für diese Phänomene nicht möglich.

Diskussionsbemerkungen:

Philippoff (Berlin): Hinweis auf theoretische Arbeiten von Holzmüller, welche die Theorie weitgehend wiedergeben (Institut von Thiessen, Dahlem). W. Holzmüller und E. Jenckel, Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 359 (1940).

Jenckel (Aachen): Sind Sie sich sicher, daß Sie am Ende der Nachwirkungen waren. Es macht mich stutzig, daß Sie im stufenweisen Vorgehen insgesamt für die Nachwirkungen viermal größere Zeit angegeben haben und größere Nachwirkungseffekte fanden.

Weber (Königsberg), Schlußwort: 1. Zu dem Hinweis von Herrn Philippoff: Auch die zitierte Arbeit führt in entscheidenden Punkten zu ähnlichen Vorhersagen wie die hier behandelten Federmodelle, d. h. zu Vorhersagen, die für den Muskel nicht zutreffen. 2. Zur Bemerkung Jenckel: Die Wartezeiten bei stufenweisem Vorgehen betragen insgesamt ungefähr das Doppelte der Wartezeit beim Vorgehen in einem Sprung. Denn im letzteren Fall wurde eben viel länger abgewartet als bei jeder Einzelstufe. Ferner waren die Wartezeiten überhaupt so lang, daß mit der angewandten Methodik keine weiteren Veränderungen mehr festgestellt wurden. Vor allem aber sind die Gesamtdehnungen — und das ist eine Prüfung auf die vorige Behauptung — beim Vorgehen in Stufen und in einem Zug gleich. Wenn der Argwohn von Herrn Jenckel richtig wäre, müßte der Zuwachs an Nachdehnung sich als Zuwachs der Gesamtdehnung wiederfinden.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Die Struktur der Kollagenfaser.

Von A. Küntzel (Darmstadt). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Man spricht beim Kollagen, dem Gerüstprotein des weißen Bindegewebes, zweckmäßig von fibrillär gebautem Gewebe und nicht von Fasern; denn nur in wenigen Fällen sind unter den kollagenen Gewebebildungen des Tierkörpers Einzelfäden von nennenswerter Länge, die den Namen Fasern verdienen, nachzuweisen. Dieser seltene Fall ist verwirklicht bei den Sehnen der Schwänze kleinerer Säugetiere, wie Mäuse, Ratten, Katzen, Affen u. dgl. Die Rattenschwanzsehnen, im lebendfrischen Zustand seidig glänzende, schneeweiße Fäden von 13—15 cm Länge und der Dicke einiger Zehntel Millimeter (Fig. 1) sind im Zusammenhang mit der Strukturerforschung des Kollagens wohl das am häufigsten unter-

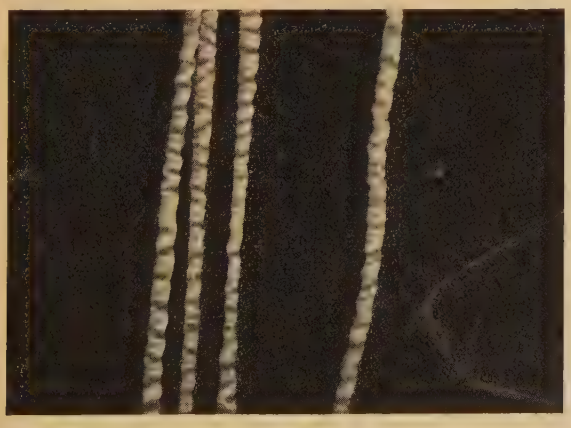


Fig. 1. Rattenschwanzsehnen in Wasser befindlich, in auffallendem Licht. Vergr. 10×

suchte Material. Sie stellen aber noch keineswegs definierte Einzelfasern dar, sondern sind ihrerseits Faserbündel, bei denen feine Schichten von Zellprotoplasma und zellenartig geordnete Zellkerne die Abgrenzung der Einzelfasern herbeiführen (Fig. 2 und 3). Sind nun diese Einzelfäden der Rattenschwanzsehnen die fibrillären Grund- und Einheitsbausteine, aus denen sich sämtliche kollagenen Strukturen aufbauen? Diese Frage ist zu verneinen. Diese Grundbausteine, soweit sie mit den Hilfsmitteln der normalen Mikroskopie beobachtet werden können (elektronenmikroskopische Untersuchungen des Kollagens liegen noch nicht vor), sind vielmehr von wesentlich geringerem Durchmesser; man kann sie durch mechanisches Zerzupfen von Sehnenfasern freilegen und bei starker Mikroskopvergrößerung im Dunkelfeld gerade noch erkennen (Fig. 4, 5 und 6). Ihr Durchmesser beträgt etwa 0,5 mm. Wir wollen diese Bauelemente Fibrillen nennen. Alle kollagenen Strukturen: das lockere Bindegewebe (Subkutis, intermuskuläres Gewebe usw.), Haut, Knochen, Sehnen usw. bauen sich aus diesen Fibrillen auf, wobei die Art der Vereinigung zu übergeordneten Einheiten von mehr faseriger (Haut) oder mehr kompakter Beschaffenheit (Sehnen und Knochen) und das Ausmaß der Parallelorientierung der Fibrillen weitgehend variieren können.

In dem Corium der tierischen Haut, der technisch wichtigsten Kollagenstruktur, ist das Ordnungssystem der Fibrillen zu übergeordneten Elementen so geartet, daß man nur von einem

Fig. 2. Rattenschwanzsehne, Zellkerne mit Methylenblau gefärbt. Durchfallendes Licht. Vergr. 60×

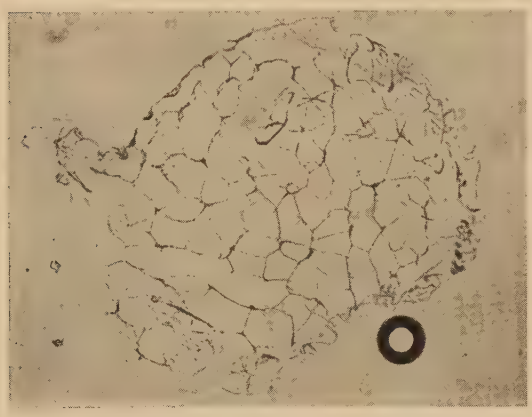


Fig. 3. Gequollenes Querschnittscheibchen einer Rattenschwanzsehne. Netzförmige Anordnung der Zellen innerhalb der Fasermasse. Vergr. 50×

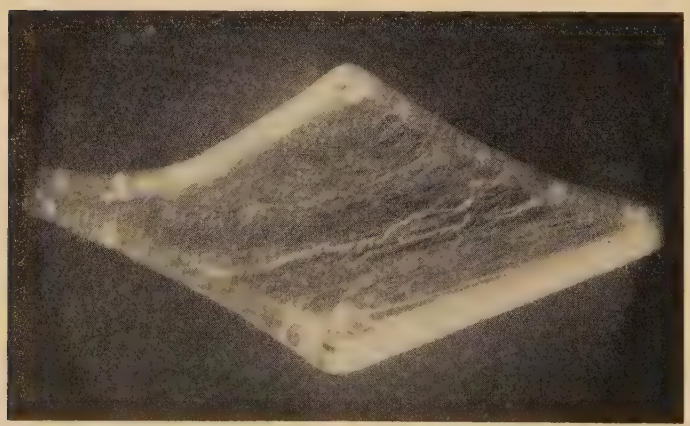


Fig. 4. Rattenschwanzsehne, durch Auseinanderziehen in Fibrillen zerlegt. Vergr. 42×

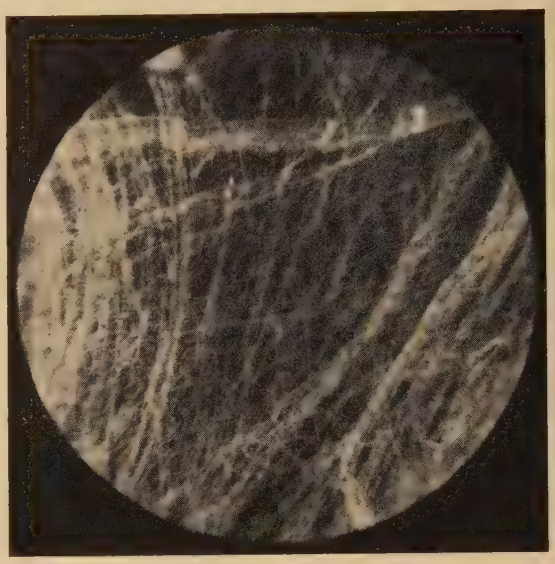


Fig. 5. Teilausschnitt von Fig. 4. Vergr. 250×

in sich zusammenhängenden und geschlossenen Fasergeflecht, nicht aber von Fasern im eigentlichen Sinne sprechen kann. Glaubt man in einem Schnittpräparat der Haut eine Faser zu fassen und verfolgt nun ihren Verlauf innerhalb des dichten, schwer zu entwirrenden Gesamtgeflechtes, so erkennt man, daß diese Faser sehr bald ihre Individualität aufgibt, sich gabelt bzw. mehrfach spaltet und aufspleißt, woraufhin die Einzelteile mit Teilen anderer „Fasern" zusammentreten und für ein kurzes Wegstück eine neue „Faser" bilden (Fig. 7 und 8). Um die richtige Vorstellung von der räumlichen Verflechtung des Hautfasergewebes zu gewinnen, orientiert man sich am besten an dem von Frey-Wyssling (1) eingeführten Schema des mizellaren Faseraufbaus aus durchlaufenden Fadenmolekülen. Die kristallinen Bereiche, die Mizellen dieses Schemas, entsprechen hier den Fasern des Hautfasergeflechtes; den weniger geordneten Bereichen, den Intermicellarräumen, entsprechen die Stellen der Haut, wo Teilfasern auseinanderstreben bzw. zusammenfließen. Was im Fasermodell das Fadenmolekül ist, das ist hier die Teilfaser, die ihrerseits ein kompaktes Bündel aus Fibrillen darstellt. Der Aufbau des Hautfasergeflechtes ist jedoch nicht auf eine Hauptfaserrichtung beschränkt wie im Falle des Faseraufbaues aus Fadenmolekülen, sondern

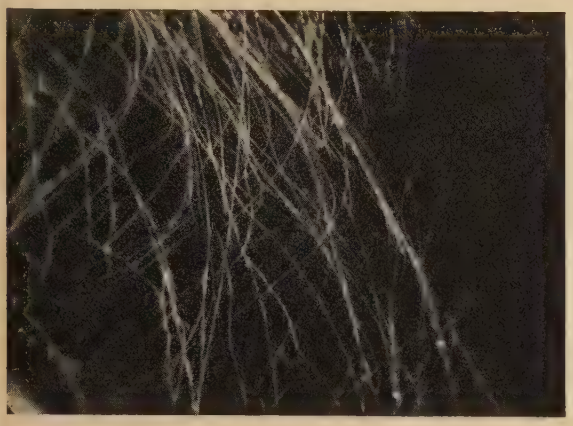


Fig. 6. Teilausschnitt von Fig. 4. Vergr. 500×

Fig. 7. Schema der Faserbildung aus Fibrillen.

die Fasern verlaufen hier nach allen Richtungen des Raumes.

Scheinbar unabhängig von diesem Hauptfasersystem, aus dem sich die Haut aufbaut, durchsetzt ein Netzwerk feiner Einzelfibrillen von erheblich geringerem Ordnungsgrad die Spalten und Räume der Haut, die sich zwischen Fasern und Teilfasern bilden, etwa in der Art, wie das intermuskuläre lockere Bindegewebe einzelne Muskelfasern zu einem Bündel zusammenschließt und gleichzeitig ein derartiges Bündel von den benachbarten abgrenzt. Man erkennt die Existenz dieser, die eigentlichen „Fasern" locker umhüllenden Einzelfibrillen am besten, wenn man Faserbruchstücke, die beim Zermahlen des Hautfasergeflechtes entstehen, in Säure quellen läßt: hierbei zeichnen sich diese Einzelfibrillen als ringförmige oder auch spiralige Einschnürungen ab, weil die Masse der Hauptfaser bei der angestrebten Volumenausdehnung der Quellung durch sie gehindert wird (Fig. 9). Zugleich aber werden diese Einzelfibrillen durch den auf sie ausgeübten Quellungsdruck seitens der Faserhauptmasse gehindert, ihrerseits zu quellen, denn eine Säurequellung ist, wie noch gezeigt werden wird, nur möglich, wenn die Faser sich verdichten und zugleich verkürzen kann.

Es gibt englische Forscher, welche auf Grund der Tatsache, daß diese umhüllenden Ringfasern an der Quellung scheinbar nicht teilnehmen, auf das Vorliegen eines grundsätzlich andersartigen, also auch chemisch vom Kollagen abweichenden Eiweißkörpers schließen, dem sie den Namen Retikulin geben (2). Die Frage nach der Berechtigung dieser Retikulinhypothese, von deren Entbehrlichkeit sich diese Forscher leider bisher noch nicht überzeugen ließen, ist an sich unerheblich. Sie wird hier nur als Beispiel dafür erwähnt, daß die Untersuchung des kollagenen Fasergeflechtes,

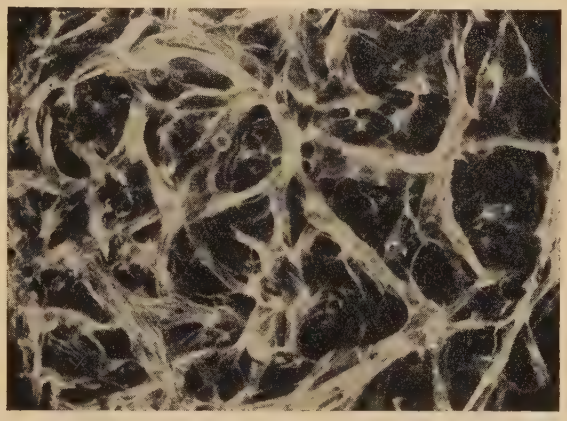


Fig. 8. Netzartige Verflechtung der kollagenen Faser der Haut (Rindshaut). Auffallendes Licht. Vergr. 20×

auch wenn sie nur auf die Molekularstruktur der Faserelemente ausgeht, nicht ohne sorgfältige morphologisch-histologische Überprüfung der Strukturzusammenhänge geschehen kann.

Das gilt noch mehr für technische Fragestellungen: die mechanischen Eigenschaften der kollagenen Fasern sind niemals allein durch die Leistungen der Fibrille, sondern immer auch zugleich durch die Besonderheit der übergeordneten Faser- oder besser Gewebeverflechtung mitbedingt. Die außerordentlichen mechanischen Eigenschaften des Hautfasergewebes, von denen wir nach der Verarbeitung zu Leder technischen Gebrauch machen, sind nicht so sehr auf die Reißfestigkeitseigenschaften der Faserelemente, der Fibrillen, zurückzuführen, als auf die Art der Verflechtung, die man am besten als Verwachsensein kennzeichnet: die Fasern der Haut sind miteinander zu einem unauftrennbaren (d. h. nur im ganzen zerstörbaren) Geflecht verwachsen. Daher resultiert die hohe Einreißfestigkeit dieses Geflechtes.

Was nun den Feinbau des Kollagens betrifft, also den molekularen Aufbau der Fibrille, so lassen sich alle röntgen- und polarisationsoptischen Beobachtungen sowie alle Erfahrungen über Reißfestigkeit in der Längs- und Querrichtung, über die Deformierungen bei Quellungserscheinungen und endlich über die sogenannte Verleimung zwanglos aus der Vorstellung deuten, die man sich generell vom Aufbau faseriger Strukturen aus parallel geordneten Kettenmolekülen gemacht hat. Diese Vorstellungen werden durch das schon erwähnte Modell von Frey-Wyssling am besten wiedergegeben. Wir wollen es uns ersparen, das Tatsachenmaterial der Strukturuntersuchung bei Kollagen daraufhin durchzuprüfen, wie weit es diesen allgemeinen Vorstellungen gerecht wird, sondern wir wollen statt dessen diejenigen Punkte hervorheben, durch welche die kollagenen Fibrillen eine Sonderstellung unter den natürlichen Faserbildungen einnehmen.

Die Polypeptidketten des Kollagens sind, wenn man von einer geringen Wellung der Gesamtfaserschicht absieht (Fig. 1), im Gegensatz zu denen des Keratins gestreckt. Das ergibt sich aus der geringen Dehnbarkeit der Faser, ferner aus der Tendenz, sich bei Aufhebung der intermolekularen Verknüpfung zu verkürzen (Verleimung), und endlich aus dem Röntgendiagramm. Das Röntgendiagramm der lufttrocknen Faser läßt erkennen, daß die Polypeptidketten in den gitterartig geordneten Bereichen seitlich in Abständen von 4,4 Å bzw. von 11,5 Å aufeinander folgen (Fig. 10). Die Polypeptidkette hat also die Form

Fig. 9. Lockere Hüllgewebe der kollagenen Fasern, durch Quellung der Faser sichtbar gemacht. Vergr. 50×

eines Bändchens, das etwa $2^1/_2$mal so breit wie dick ist. Die Ausdehnung in der Breite ist durch die längeren Seitenketten einzelner Aminosäuren bedingt. Dieser größere Abstand ist nun in einer Weise vom Wassergehalt der Faser abhängig, die im Bereiche der Proteinfasern einzig dasteht; die durchhydratisierte, d. h. die Faser im physiologisch gegebenen Zustand zeigt eine Erweiterung dieses Abstandes auf etwa 16 Å (3); durch extremes Trocknen über P_2O_5 verengert er sich auf etwa 10,5 Å; durch eine Säurequellung läßt sich dieser Gitterabstand so stark aufweiten, daß überhaupt keine ausmeßbaren Interferenzen mehr zu erkennen sind. Da demnach das Röntgendiagramm um so deutlicher ist, je stärker die Faser vor der Untersuchung getrocknet wird, so beziehen sich alle sonstigen Messungen der Gitterabstände auf die lufttrockene Faser, die, wie betont werden muß, bereits ein Denaturierungsprodukt ist.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Interpretation der Periodizitäten in Richtung der Faserachse. Die Hauptschwärzung am Meridian des Faserdiagramms entspricht einem Abstand von 2,8 Å, während das Vierpunktebild der ersten Schichtlinie eine Periode der Fadenmoleküle von 9,8 Å ergibt, eine Periode, die sich als die Länge einer Gruppe von 3 Aminosäuren zu 3,3 Å (unter denen je ein Glykokoll- und ein Prolinrest vorhanden sein dürften) ausdeuten läßt. Hiermit ist aber die Zahl 2,8 Å nicht zu vereinbaren. K. H. Meyer glaubt daher, daß im Kollagen 2 verschiedene Kristallarten am Zustandekommen des Gitterbildes beteiligt sind (4). Eine Verfeinerung der Aufnahmetechnik durch Herstellen von Diagrammen bei großen Abständen zwischen Objekt und lichtempfindlicher Schicht hat in neueren Untersuchungen von amerikanischen Autoren unmittelbar neben dem Durchstoßpunkt noch eine ganze Reihe von Interferenzen in der Meridianebene zum Vorschein kommen lassen (5), welche nach der Deutung von Clark und Schaad (6) Reflexe höherer Ordnung eines Abstandes von 432 Å sind, jedenfalls aber auf eine oder mehrere Gittereinheiten von größerem Ausmaß in Richtung der Faserachse schließen lassen.

So wenig eindeutig die röntgenographischen Dimensionsbestimmungen der gittermäßig geordneten Anteile der Kollagenfibrille auch sind, so hat man trotzdem den Mut zur Aufstellung von Gittermodellen unter Verwendung der eiweißchemisch-analytischen Ergebnisse einerseits und der ermessenen Gitterdimensionen andererseits gehabt. Man darf hierbei aber nicht übersehen, daß außer dem gittermäßig geordneten Anteil auch noch ein sehr beträchtlicher amorpher oder zum mindesten weniger geordneter Anteil vorhanden ist, dessen Existenz sich durch die ver-

waschenen bogenförmigen Schwärzungen beiderseits des Durchstoßpunktes auf dem Röntgendiagramm ausweist. Zwischen dem amorphen und dem gittermäßig geordneten Anteil bestehen aber mechanische Zusammenhänge, experimentell belegt durch die bekannten Dehnungsversuche von O. Gerngroß (7) an Gelatine, welche zeigten, daß auch der amorphe Bestandteil von einer Dehnung mit erfaßt wird und infolgedessen mit dem kristallinischen mechanisch verbunden sein muß. Die Kettenmoleküle laufen also offenbar durch die geordneten Bezirke (Mizellen) und durch die weniger geordneten Bezirke (Intermizellarsubstanz) durch, so wie das das Fasermodell von Frey-Wyssling anschaulich macht. Das Röntgendiagramm läßt aber nur für diejenigen Teile des Moleküls Dimensionsberechnungen zu, die dem geordneten Bezirk angehören.

Alle spekulativen Berechnungen der Kettenlänge aus den Reflexen der Röntgendiagramme (z. B. die von Astbury (8): Kettenlänge 838 Å entsprechend 288 Aminosäureresten von der Eigenlänge 2,91 Å) müssen infolgedessen als völlig unverbindliche Rechenversuche angesehen werden; man mag sie als interessant zur Kenntnis nehmen, darf ihnen aber keinerlei Beweiskraft zubilligen. Begreiflicherweise hat die kurze Periode von 2,9 Å innerhalb der Faserachse zu umfangreichen theoretischen Spekulationen Anlaß gegeben, da doch die Länge einer Aminosäure innerhalb der Polypeptidkette normalerweise 3,5 Å (β-Keratin, Seidenfibrin) ausmacht. Die hierfür von Astbury ursprünglich vorgeschlagene Erklärung einer abwechselnden cis-trans-Faltung der Kette (9) wurde von ihm selbst wieder aufgegeben und durch eine Theorie ersetzt, bei der eine periodisch auftretende Dreiergruppe von Prolin- (bzw. Oxyprolin), Glykokoll und einer der übrigen im Kollagen auftretenden Aminosäuren in einer bestimmten Weise angeordnet sind, derart, daß die Gesamtlänge dieser Gruppe 8,55 Å und die durchschnittliche Länge jedes einzelnen Restes 2,85 Å beträgt (10). Bei dieser Theorie bedient sich Astbury der bemerkenswerten Tatsache, daß der Anteil an Prolin (19,7 Proz.) und Oxyprolin (14,4 Proz.) unter den Aminosäuren des Kollagens ein besonders hoher ist. Schon die ältere, von Dakin (10) aufgestellte Aminosäurebilanz des Kollagens enthielt die beiden Pyrrolidinkarbonsäuren in bemerkenswert hohem Maße. Neuere Untersuchungen haben diesen Anteil noch erheblich größer werden lassen (11), so daß Prolin und Oxyprolin mit ca. 34 Proz. neben Glykokoll mit ca. 25 Proz. die charakteristischen Aminosäuren des Kollagens sind. Die angegebenen Modellvorstellungen von Astbury sind jedoch insofern unbefriedigend, als die Interferenzpunkte der ersten Schichtlinie, welche auf eine Aminosäurelänge von 3,3 Å schließen lassen, hierbei unberücksichtigt bleiben.

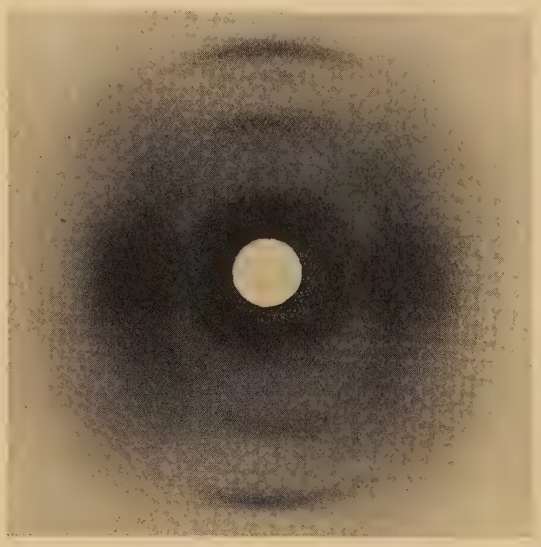


Fig. 10. Röntgendiagramm der kollagenen Faser.

Man tut gut daran, eine befriedigende Kenntnis des Kollagens zunächst noch nicht von der Aufstellung eines Strukturmodells zu erwarten, in welchem die isolierbaren Aminosäuren einen bestimmten Platz zugewiesen bekommen. Ohne diese Seite der Kollagenforschung und ihre rechnerische spekulative Durcharbeitung ganz aus den Augen zu lassen, ist es für das Kennenlernen der Eigentümlichkeiten des Kollagens zweckmäßiger, sich dem interessanten Reaktionsverhalten des Kollagens zuzuwenden, worüber schon ein großes Tatsachenmaterial experimenteller Erfahrung vorliegt, das aber noch längst nicht abgeschlossen zu sein scheint.

Diese Reaktionen — und das ist das Kennzeichnende für Kollagen — sind vielfach mit einer Änderung der Form, des optischen Verhaltens und des Verhaltens beim Auftrocknen verknüpft, kurzum mit Erscheinungen, welche mehr die Physik als die Chemie dieses Fasermaterials betreffen. Einige markante Vorgänge dieser Art sind in einem Film der Reichsstelle für den Unterrichtsfilm festgehalten (12).

Die einfachste dieser Reaktionen ist die mit Wasser, wenn es sich um ein getrocknetes kollagenes Fasermaterial handelt. Die Umkehrung davon, das ist die Wasserabgabe, wenn man von dem Kollagen in seiner physiologischen Gegeben-

heit als körperinnerem Gewebe ausgeht und es an der Luft trocknen läßt, ist mit einer schwachen Verkürzung und einer erheblichen Dickenabnahme der Faser verbunden (3). Die Verkürzung ist derjenigen verwandt, welche die Fäden von wollenen Geweben bei unsachgemäßem Trocknen erfahren, sie ist aber beim Kollagen erheblich ausgeprägter. Auf der Verkürzungstendenz der trocknenden kollagenen Faser beruht die Entstehung der hohen Spannungen, welche bindegewebige, wasserdurchtränkte Membranen erfahren, wenn sie — in einen Rahmen eingespannt — getrocknet werden (Prinzip der Herstellung von Pergament und Bespannungen von Trommeln, Pauken und ähnlichen Schlaginstrumenten). Ein weiteres Merkmal der Entquellung ist die Änderung der Lichtdurchlässigkeit: die feuchte wassergequollene Kollagenfaser ist nahezu undurchsichtig, besonders im Falle einer membranartigen Verflechtung der Fasern; durch die Entquellung wird sie aber transparent wie vom Pergament, von Trommelfellen usw. her bekannt ist, weil im Laufe der Entquellung die Strukturelemente innerlich miteinander verkleben und homogenisieren, während sie in gequollenem Zustande gelockert und durch Wasserschichten voneinander getrennt sind. Die Verkürzung der Faser beim Trocknen ist nicht auf eine Längenänderung der Moleküle innerhalb der geordneten Gitterteile zurückzuführen (das Röntgendiagramm läßt nur erkennen, daß eine Reduktion des größeren seitlichen Gitterabstandes — des Seitenkettenabstandes — auftritt), sondern auf die Aneinanderlagerung der Kettenmoleküle in den weniger geordneten Faserbezirken. Da hier die Kettenmoleküle mehr oder weniger geneigt zur Faserachse verlaufen, so müssen seitliche Gitterverengerungen sich zum Teil auch an der Faserlängsrichtung auswirken.

Die starke Hydratisierung der nativen Kollagenfaser (ca. 75 Proz. Wassergehalt) wird gern mit der teilweise erheblichen Länge der Seitenketten in Zusammenhang gebracht, welche nach dieser Auffassung störend im Gitter wirken und daher das Gitter stark auflockern. Dieser Hinweis leuchtet ein, wenn man die Aminosäuretabelle des Kollagens mit derjenigen der Seide vergleicht. Auch daß Keratin trotz Besitzes von Aminosäuren mit ebenfalls langen Seitenketten weniger hydratisierbar ist, kann erklärt werden, und zwar mit der Gitterverfestigung des Keratins durch die Disulfidbrücken des Zystins. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein bestimmter Anteil der Peptidgruppen aus sterischen Gründen (bedingt durch den hohen Prolingehalt?) im Gitter frei liegt und sich an der Hydratation beteiligt, während bei anderen Proteinfasern, insbesondere bei Seide, eine viel weitergehende gittermäßige Festlegung der Peptidgruppen anzunehmen ist.

Neben eventuell vorhandenen freien Peptidgruppen sind in erster Linie die endständigen polaren Gruppen (Carboxyl- und Aminosäuregruppen) für die Hydratation verantwortlich zu machen. Durch ihre Anwesenheit besitzt Kollagen in reinem Wasser, also in Abwesenheit von Säuren oder Basen, eine zwitterionische Ladung.

Die bisher behandelte Art der Quellung bzw. Entquellung betraf nur das System Kollagen—Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Bei erhöhter Temperatur und andererseits in Gegenwart bestimmter wasserlöslicher Stoffe erfolgt eine Formänderung der Faser, die weit über das Maß derjenigen hinausgeht, die bei der einfachen Quellung in Wasser bzw. bei der Trocknung auftritt.

Als Beispiel hierfür sei zunächst das Verhalten der Kollagenfaser in verdünnten Säurelösungen besprochen. In ihnen schwillt die Faser stark an, wobei sie sich um etwa $^1/_3$ ihrer ursprünglichen Länge verkürzt und die Konsistenz und die optischen Eigenschaften eines stark wassergequollenen Gelatinegels gewinnt. Die Ursache für diese Veränderung ist die Reaktion der freien Aminogruppen des Kollagens mit der Säure. Mit Salzsäure bildet Kollagen ein Kollagenhydrochlorid, das in seiner Entstehung der Bildung von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Salzsäure entspricht. Das Kollagenhydrochlorid ist in Gegenwart von Wasser und Abwesenheit von Neutralsalzen in hoher Konzentration ionisiert, d. h. die Chlorionen befinden sich in der wässerigen Phase, während die entsprechenden Gegenionen, oder besser gesagt die entsprechenden positiven Ladungsstellen, sich in dem Eiweißgerüst der Kollagenfaser eingebaut befinden.

Die Karboxylgruppen des Kollagens werden gleichzeitig durch die Säure in ihrer Dissoziation zurückgedrängt und von den ursprünglich vorhandenen COO^-- und NH_3^+-Gruppen des zwitterionischen-isoelektrischen Zustandes bleiben nur noch die letzteren Gruppen übrig; hierzu kommen NH_3^+-Gruppen, die erst durch das Hinzutreten von Säure aktiviert worden sind. Die kollagene Faser wird also durch die Reaktion mit Säure positiv aufgeladen, und die eigentümliche Formänderung der Säurequellung kann man sich so zustande gekommen vorstellen, daß die gleichnamigen Ladungsstellen sich voneinander elektrostatisch abstoßen, wodurch Platz für das Eindringen erheblicher Wassermengen in das Innere

der Faser geschaffen wird. Der Zusammenhang zwischen den Molekülen geht hierbei nicht verloren; gerade hierdurch, nämlich durch eine Erweiterung des Molekülgitters an bestimmten Stellen unter Aufrechterhaltung des Gitterverbandes an anderen Stellen ist die eigentümliche Verkürzung der Faser unter der Einwirkung der Säure zu verstehen. Das Schema der Säurequellung ist prinzipiell gleichartig demjenigen der Alkaliquellung, bei welcher das Kollagen unter Kollagenatbildung gleichnamig negativ aufgeladen wird.

Die Säurequellung ist ein reversibler Vorgang: durch Auswaschen der Säure bzw. durch Neutralisierung geht auch die Faserverkürzung wieder zurück. Diesen Rückgang kann man auch durch einfaches Dehnen der Faser herbeiführen, wobei das in der gequollenen Faser enthaltene Gelwasser in einzelnen Tropfen ausgeschieden wird, was seine lockere (kapillare) Bindungsart beweist (12).

Die Säurequellung tritt um so lebhafter auf, je dünner bzw. je kürzer die Fasern sind. Besonders eindrucksvoll ist der Verlauf der Säurequellung, wenn man dünne, mit einem Mikrotom hergestellte Faserquerschnitte mit Säure zusammenbringt und ihre Veränderung unter dem Mikroskop beobachtet. Man bemerkt dabei, daß das Ausmaß der Quellung, gemessen an der ursprünglichen Faserdicke, bei derartigen dünnen Querschnitten sehr viel größer ist als bei Fasern, die in der Faserrichtung eine nennenswerte Ausdehnung besitzen, die also nicht Querschnittsscheibchen, sondern tatsächlich Fasern sind (12). Umgekehrt bewirkt ein Einbau der Fasern in einen Verflechtungszusammenhang eine Verminderung der Säurequellung, und das um so mehr, je dichter und kompakter die Verflechtung ist. Man erkennt hieraus, daß der Verlauf und das Ausmaß der Säurequellung des Kollagens in hohem Grade von der Dimensionierung des Quellungskörpers und von den histologischen Gegebenheiten abhängt.

Von dem durch Säure stark aufgeladenen und hochgequollenen Kollagen kann man auf einfache Weise zu einem extrem entquollenen Zustand gelangen, indem man die Dissoziation der $NH_3^+Cl^-$-Gruppen zurückdrängt, was durch Zugabe von NaCl, Na_2SO_4 oder anderen Neutralsalzen in bestimmten Mindestkonzentrationen leicht gelingt. Geht man von vornherein mit einer Lösung, welche außer Säure noch genügend Neutralsalz enthält, an Kollagen heran, so unterbleibt nicht nur jegliche Säurequellung, sondern es wird auch die Hydratisierung des isoelektrischen Kollagens so weitgehend vermindert, daß das Kollagen, obwohl in einem Flüssigkeitssystem befindlich, sich verhält, als ob es entwässert wäre (Pickeleffekt). Bei der Mineralgerbung macht man von diesem eigentümlichen Entladungs- und Entwässerungseffekt des Kollagens vorteilhaft Gebrauch, denn in dem so herbeigeführten entwässerten Zustand trocknet das Kollagenfasergeflecht nicht mehr pergamentartig, sondern lederartig auf (13).

Die Quellung der kollagenen Faser in Säuren wurde sehr häufig untersucht; die verbreitetste Erklärung für diese auffällige Erscheinung ist nicht die hier vorgetragene Deformierung des Molekülgitters als Folge elektrostatischer Abstoßung gleichnamiger Ladungsstellen, sondern eine von Procter und Wilson (14) gegebene Erklärung, welche den osmotischen Druck der in der Faser befindlichen freien Gegenionen der NH_3^+-Gruppen für die Quellung verantwortlich macht. Diese Theorie setzt voraus, daß die Dissoziation dieser Gruppen von der Säurekonzentration und vom Salzzusatz unabhängig und im wesentlichen konstant ist und erklärt die Entquellung bei Kochsalzzusatz durch eine hierdurch bedingte Verringerung der Differenz der Ionenkonzentrationen innerhalb und außerhalb des gequollenen Gels. Die Entquellung ist nach dieser Theorie dann optimal, wenn die Konzentrationsdifferenz von „innen" zu „außen" ganz verschwunden ist, wobei der Quellungsgrad gleich demjenigen der nativen zwitterionisch geladenen Faser sein sollte (15). Tatsächlich wird aber die Faser durch Säure und Salz sehr viel weitgehender entwässert, ein Effekt, der durch die vollständige Entladung der Faser gut erklärt wird, während die Procter-Wilson'sche Theorie hierbei, wie auch in anderer Hinsicht, den experimentellen Befunden nicht gerecht wird (13).

Die interessanteste und am meisten kennzeichnende Reaktion des Kollagens ist die Verleimung (16), ein Vorgang, der in vollkommener Analogie zu der sogenannten Verkleisterung der Stärke (17) steht. Die Verleimung wird entweder durch Erwärmen der wassergequollenen Faser auf ca. 70° oder durch bestimmte wasserlösliche Verbindungen herbeigeführt, die einen hydrotropen Effekt auf quellungsfähige organische Biostrukturen ausüben (Rhodanide, Harnstoff, Thioharnstoff, Formamid, Phenol usw.). Das äußere Kennzeichen der Verleimung ist ein unter Umständen sehr heftig einsetzendes Zusammenschrumpfen der Faser auf etwa ein Drittel der ursprünglichen Länge, in welchem Zustand sie kautschukartig dehnbar und hochelastisch ist (12). Weitere Merkmale sind erhebliche Verminderung der Reißfestigkeit und hohe Trypsinempfindlichkeit; die verleimte Faser ist weder doppelbrechend, noch

läßt sie eine kristalline Ordnung der Kettenmoleküle im Röntgenbild erkennen.

Die Verleimung durch Temperaturerhöhung beruht auf einer Aufhebung des Gitterverbandes der Polypeptidketten (Schmelzen), soweit dieser durch einander koordinierte Peptidgruppen benachbarter Ketten und Verhaftung durch Wasserstoffbindung bemerkt wird (Abstand von 4,5 Å). [Eine experimentelle Stütze für diese schon öfters geäußerte Vorstellung der Molekülverknüpfung in kristallisierten Proteinen wurde kürzlich durch R. Brill (18) mitgeteilt.] Der Einfluß der hydrotropen Stoffe, welche die Verleimungstemperatur je nach der Konzentration mehr oder weniger weit herabsetzen, beruht hingegen auf einer direkten Lösungswirkung dieser Stoffe auf die Eiweißmoleküle. Sie lösen sie, indem sie mit ihnen Anlagerungsverbindungen bilden, wobei die Reaktionsstellen des Eiweißmoleküls die Peptidgruppen sind, deren gittermäßige Koordinierung dadurch aufgehoben wird. Beweisend hierfür erscheint u. a. die starke Adsorptionswirkung des Kollagens auf derartige Stoffe, die nur durch Gruppen bedingt sein kann, welche in starker Häufung im Eiweißmolekül auftreten (19).

Daß die Kettenmoleküle die gestreckte Form, in der sie ursprünglich gittermäßig fixiert waren, nach der Freilegung nicht mehr aufrechterhalten, sondern eine zusammengeknäuelte Form annehmen, was in der Summierung dieses Vorganges das Schrumpfen oder Schnurren der Faser bedeutet, ist nach der kinetischen Elastizitätstheorie von E. Wöhlisch, W. Kuhn, K. H. Meyer usw. (20) leicht zu verstehen. Schwerer zu verstehen ist dagegen erstens, daß es hierbei nicht sofort zu einer Auflösung der Faser unter Isolierung der Kettenmoleküle kommt, und zweitens, daß bei der weiterbestehenden Verhaftung der Moleküle in ihrem Faserverband keine Reversibilität des Verleimungsvorganges auftritt oder eine solche zum mindesten fraglich und umstritten ist (20). Zu dem ersten Punkt ist zu sagen, daß außer der beim Verleimen gelösten Gitterbindung offenbar noch eine zweite besteht, die als elektrovalent zu deuten ist und durch einander gegenüberstehende $—COO^-$- und NH_3^+-Gruppen innerhalb des „Seitenkettenabstandes“ (12,5 Å) bewirkt werden. Durch sie wird der Zusammenhalt der Faser nach der Verleimung aufrechterhalten. Sicherlich ist hierfür aber auch die komplizierte Art der Faserverflechtung besonders in den kompakteren Kollagenfunktionen verantwortlich zu machen. Da nun die verleimte Faser zwar stark verändert, aber noch keineswegs in Lösung gegangen ist (die vielfach verbreitete Behauptung, durch Kochen des Kollagens entstehe Gelatine bzw. Leim, ist nicht richtig), so sollte lediglich durch Dehnen der Faser zur ursprünglichen Länge die Möglichkeit geschaffen werden, daß sich das ursprüngliche Gitter bei entsprechender Temperaturerniedrigung wieder unter „Einschnappen“ der Gitterbindungen ausbildet. Denn sowohl der Schmelzvorgang als solcher (1. Teilvorgang der Verleimung), als auch das Zusammenknicken der Fadenmoleküle (2. Teilvorgang) erscheinen reversibel; der Schmelzvorgang deswegen, weil die äußeren Kennzeichen dieser Reaktion (Erhöhung der Schrumpfungstemperatur durch Druck, endothermer Verlauf der Umwandlungsreaktion) die gleichen sind, wie auch bei anderen Umwandlungen allotroper Modifikationen; die Deformierung der Fadenmoleküle in die zusammengeknickte Form deswegen, weil durch mechanische Dehnung der Fasern die Zurückführung in die gestreckte Form ermöglicht wird.

Tatsächlich gelingt aber die Rückverwandlung der geschrumpften Faser in den nativen Zustand bei hitzegeschrumpften Rattenschwanzsehnen oder bei Hautkollagen niemals, bei hitzegeschrumpften Rindersehnenfasern [Material der Versuche von K. H. Meyer (2)] und bei formamidgeschrumpften Rattenschwanzsehnen (Schrumpfungstemperatur 25° C) nur angenähert: die Fasern verlieren im letzteren Fall durch Dehnen bei den Bedingungen der Schrumpfung (Erhitzung bzw. Formamid) und nachfolgendes Abkühlen bzw. Auswaschen etwas die leimige Transparens, ohne aber ganz gestreckt zu bleiben, wenn die Dehnung aufgehoben wird.

Worauf ist die Irreversibilität der Verleimung zurückzuführen? Sie hängt zweifellos damit zusammen, daß die kollagenen Ketten schon im nativen Zustande in einem nicht sehr festen Gitterverband stehen, was die leichte Zerstörbarkeit des Gitters durch die Verleimung, ferner die Tatsache der intramizellaren Quellung in Wasser und weiterhin die Tatsache der enormen Quellbarkeit in Säure und Alkali beweisen. Die Reversibilität der Verleimung würde voraussetzen, daß zunächst die ursprünglich gestreckte Molekülanordnung genau wiederhergestellt wird (und zwar unter den Temperaturbedingungen bzw. in Gegenwart derjenigen „Lösungsmittel“, bei welchen die Verleimung des Kollagens erfolgt), und daß danach die Temperatur gesenkt bzw. das „Lösungsmittel“ entfernt wird. Da aber im verleimten Zustand das Kollagen nur durch äußerst geringe Gitterkräfte zusammengehalten wird (durch ein einfaches Zerdrücken zwischen den

Fingern läßt es sich in gelatineähnliche Partikel zerteilen [Wöhlisch (22)]), so gelingt eine mechanische Wiederherstellung der gestreckten Molekülform durch Dehnen der Faser nur in geringem Umfange. Man müßte hierzu jedes Kettenmolekül für sich erfassen und strecken können. Beim Dehnen der ganzen Faser sind Verschiebungen und Fließerscheinungen nicht zu vermeiden. Tatsächlich ist auch als Kennzeichen von Molekülabgleitungen in der gedehnten Faser eine Relaxation, d. h. ein Absinken der Spannung bei längerem Gestreckthalten leicht zu bemerken. Wenn nun schon bei parallel orientiertem Fibrillenbündel eine geordnete Zurückführung der Kettenmoleküle in die gestreckte Form nicht gelingt, so ist erst recht nicht zu erwarten, daß man verleimte kollagene Strukturen mit weniger geordneter Fibrillenanordnung in einer Weise dehnen kann, welche zu einer gleichmäßigen Streckung aller Faserelemente führt. So ist bei dem Hautfasergeflecht ein Dehnungsversuch, wie der eben beschriebene, von vornherein zur Erfolglosigkeit verurteilt, weshalb man zu der Konsequenz berechtigt ist, daß die Verleimung ein praktisch irreversibler Vorgang ist.

Die Frage der Reversibilität der Verleimung ist auch von technischer Wichtigkeit; mit ihr steht und fällt das Problem, aus Kollagen, das einmal irgendwie in Lösung gebracht worden ist, durch Ausspinnen und Regenerieren des Kollagens ein Material von brauchbaren mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Die Lösung dieser technischen, durch die Analogie zu anderen Faserspinnprozessen nahegelegte Aufgabe ist noch nicht gelungen, und diese Aufgabe erscheint auch aus theoretischem Grund unlösbar. Man macht zwar Kunststoffe aus Kollagen, hütet sich aber hierbei wohlweislich, eine Verleimung oder gar eine völlige Isolierung der Moleküle auftreten zu lassen (23). Vielmehr geht man hier von einem unverleimten, wenn auch plastisch verformbaren Kollagen aus, dessen Verformbarkeit durch die außerordentlich starke Quellbarkeit in Säure oder Alkali ermöglicht und auch herbeigeführt wird. Auch alle anderen technischen Erfahrungen mit Kollagen, insbesondere diejenigen der Gerberei, haben gezeigt, daß die Verleimung gleichbedeutend ist mit dem Verlust aller wertvoller mechanischer Eigenschaften, welche das Kollagen und sein Umwandlungsprodukt Leder auszeichnen.

Da die Verleimung irreversibel ist, so ist diese Erscheinung praktisch wie ein Abbauvorgang zu bewerten. Doch muß daran festgehalten werden, daß die Verleimung prinzipiell kein Abbau, sondern ein Lösungsprozeß ist, der jedoch nicht alle Gitterbindungen umfaßt[1]). Allerdings überlagert sich ihm vielfach ein chemischer Abbau, z. B. im Falle der Gelatineherstellung, bei der das Kollagen vor oder nach der Verleimung hydrolytisch (durch Behandlung mit $Ca(OH)_2$) in sehr geringem Umfange abgebaut wird (24). Das Verhältnis von Kollagen zu Gelatine ist daher durch folgendes Schema charakterisierbar (25).

$$\text{Kollagen} \xrightarrow{\text{Verleimung}} \text{verleimtes (d. h. partiell gelöstes und praktisch irreversibel deformiertes) Kollagen} \xrightarrow{\text{hydrolytischer Abbau}} \text{Gelatine}$$

Normalerweise gelangt man zu Gelatine auf folgendem Wege, bei dem die beiden Schritte 1 und 2 miteinander vertauscht sind.

$$\text{Kollagen} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \text{„sudreifes“ (gekälktes) Kollagen, fertig zum „Ausschmelzen“} \xrightarrow{\text{Verleimung}} \text{Gelatine}$$

Infolge des hydrolytischen Abbaus zerfällt das sudreif gemachte kollagene Fasersystem beim Verleimen in viele Bruchstücke von höchst verschiedener Größenordnung, die aber alle genügend klein und hydratisiert sind, um in Lösung zu bleiben. Erst auf dieses abgebaute und in Lösung gebrachte Material ist der Name Gelatine anzuwenden, wenn man in Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch der Technik bleiben will.

Aus diesen Zusammenhängen geht andererseits hervor, daß Kollagen ein Körper ist, der nicht ohne Abbau in Lösung gebracht werden kann, weshalb der Ausdruck gelöstes Kollagen (etwa für Gelatine) unzulässig ist. Der Name Kollagen ist vielmehr nur dem im Faserverband befindlichen Material zuzuschreiben, einschließlich der Modifikationen des „verleimten“ und „sudreifen“ (d. h. durch milde Hydrolyse abgebauten, aber noch durchaus faserförmigen) Kollagens.

[1]) Die Anschauung von Cherbuliez, Jeannerat und Meyer (26), daß die Verleimung an sich völlig reversibel und nur dann irreversibel sei, wenn eine Hydrolyse mit ihr verknüpft ist, welche Hydrolyse von den genannten Autoren als die eigentliche Verleimungsreaktion bezeichnet wird, halten wir für nicht genügend experimentell gestützt.

Eine Übersicht über die wesentlichsten Kennzeichen des Kollagens wäre lückenhaft, wenn in ihr nicht auch kurz auf die Gerbung hingewiesen würde. Kollagen ist das einzige natürliche Proteinfasermaterial, das zwecks technischer Verarbeitung gegerbt wird und insofern ist die Reaktion des Kollagens mit Gerbstoffen ungemein charakteristisch für Kollagen. Nicht etwa, daß nicht auch andere Eiweißkörper mit Gerbstoffen reagierten, doch treten die technischen Effekte des Gerbprozesses nur beim Kollagen in Erscheinung. Auch die wichtigste Nachweisreaktion für Kollagen, die Ewald'sche Reaktion (27), beruht auf einer Art Gerbwirkung: hierbei wird die kollagene Faser mit Formaldehyd behandelt und gewinnt dadurch die Eigenschaft der verbesserten Reversibilität der Verleimung, d. h. die geschrumpfte Faser dehnt sich beim Abkühlen wieder auf nahezu die alte Länge aus. Die Erklärung ist folgende: Formaldehyd wirkt unter Einbau von Methylen bzw. Oxymethylenbrücken in das Gitter vernetzend auf die Eiweißmoleküle und verhindert beim Verleimen und Schrumpfen der Kollagenfaser eine Störung der molekularen Ordnung innerhalb der Faser; diese bleibt also bei der formaldehydgegerbten Faser ungeachtet der eintretenden Moleküldeformierung erhalten. Die Brücken wirken gleichzeitig als Federn, welche beim Verleimen unter Spannung beansprucht werden und beim Abkühlen die deformierten Kollagenmoleküle in ihre alte Lage zurückziehen. Auch die Gerbung mit anderweitigen Gerbmitteln mineralischer und organischer Natur beruht letzten Endes auf einer Molekülvernetzung, wobei allerdings niemals eine völlige Durchreaktion des Gitters, sondern nur eine solche der Randzonen der Fibrillen anzunehmen ist. An diesen Randzonen sind die Moleküle aber a priori als wenig geordnet anzusehen; die Randzone umhüllt die Fibrille mit ihren geordneten Bezirken wie ein sehr dünner Gelatinefilm. Diese Oberflächenschicht wird durch An- und Einlagerung von Gerbstoff versteift und zugleich hydrophobiert, wodurch sich der technische Effekt der Gerbung (Auftrocknen des Hautfasergeflechtes ohne Verklebung der Fasern) erklärt. Die Gerbstoffe reagieren dabei teils mit den polaren Gruppen [Mineralgerbung (28)], teils mit den Peptidgruppen der Kollagenmoleküle [organische Gerbstoffe (29)].

Damit diese Reaktionen zu Vernetzung führen, müssen sie mehrere reaktionsfähige Gruppen im Molekül besitzen. So sind z. B. die Mineralgerbstoffe entweder als Polybasen oder als Polysäuren zu charakterisieren oder als Polyzwitterionen, d. h. als Körper, die sowohl mit den basischen als auch mit den sauren Gruppen des Proteins reagieren können. Ein derartiger Gerbstoff ist in den basischen Aggregaten von Chromsalzen verwirklicht, welche bestimmte komplexbeständige Säurereste (z. B. Sulfatogruppen) besitzen; hierdurch erhalten die im übrigen basischen Aggregate partiell die Eigenschaften von Sulfatochromisäuren und werden damit zwitterionisch. Es ist einleuchtend, daß die zwitterionisch geladene Hautsubstanz am besten durch solche Körper zur molekularen Vernetzung gebracht wird, die ihrerseits ebenfalls von amphoterer Reaktionsfähigkeit sind.

Schrifttum.

1. A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).
2. A. Küntzel und Annemarie Seitz, Über das Vorkommen von Retikulin in der Haut, Collegium **1936**, 567; M. Kaye, J. int. Soc. Leather Trades Chemistry **13**, 73, 118 (1929); **20**, 223 (1936).
3. A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 242 (1933).
4. K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie Bd. II (Leipzig 1941).
5. R. W. G. Wyckoff, R. B. Corey und J. Biscoe, Science **82**, 175 (1935); R. B. Corey und R. W. G. Wyckoff, J. biol. Chemistry **114**, 407 (1936); R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **34**, 285 (1936).
6. G. L. Clarke und J. A. Schaad, Radiology **27**, 339 (1936); **30**, 180 (1938).
7. O. Herrmann, O. Gerngroß und W. Abitz, Z. physik. Chem. Abt. B **10**, 371 (1930).
8. W. T. Astbury, J. int. Soc. Leather Trades Chemistry **24**, 69 (1049).
9. W. T. Astbury, Chem. Weekbl. **33**, 778 (1936).
10. H. D. Dakin, J. biol. Chemistry **44**, 499 (1920).
11. M. Bergmann, J. biol. Chemistry **110**, 471 (1935); M. Bergmann und C. Niemann, J. biol. Chemistry **115**, 77 (1936).
12. A. Küntzel, Quellungsvorgänge bei kollagenen Fasern, Veröffentlichung der Reichsstelle für den Unterrichtsfilm zu dem Hochschulfilm Nr. C 329 (1939).
13. A. Küntzel, Die Chemie der Mineralgerbung, Kolloid-Z. **91**, 152 (1940).
14. H. R. Procter und J. A. Wilson, J. chem. Soc. London **109**, 1327 (1916).
15. T. R. Bolam, Kolloid-Beih. **39**, 139 (1934).
16. A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937).
17. A. Küntzel und K. Doehner, Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke 1—5. Kolloid-Z. **86**, 124, 130, 254, 258 und **88**, 209 (1939).
18. R. Brill, Angew. Chem. **54**, 203 (1941).
19. A. Küntzel und M. Schwank, Collegium **1940**, 441, 455, 489 und 500.
20. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).
21. K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 253 (1929).

22. E. Wöhlisch, Biochem. Z. **247**, 329 (1932).
23. A. Küntzel, Gelatine, Leim und Kunststoffe aus Kollagen in B. Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie (Berlin 1939).
24. A. Küntzel und H. Koepff, Die Bedeutung der Äschervorbehandlung für die Umwandlung von Kollagen in Gelatine, Collegium **1938**, 433.
25. DRP. 703357.
26. E. Cherbuliez, J. Jeannerat und K. H. Meyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 241 (1938).
27. A. Ewald, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **105**, 135 (1919.)

Diskussionsbemerkungen:

Brill (Ludwigshafen): Ich möchte darauf hinweisen, daß der hier oft erwähnte Abstand von ~4,5 Å, wie er bei den Eiweißkörpern (Kollagen, Seidenfibroin) und auch bei Polyamiden gefunden wird, keineswegs ein Molekülabstand ist. Es ist ein Netzebenenabstand, der nur dann mit dem Molekülabstand übereinstimmt, wenn die betreffende Netzebene senkrecht steht auf der Verbindungslinie der Durchstoßpunkte der Achsen der Kettenmoleküle durch eine zu ihrer Längsrichtung senkrechte Ebene. Bei den Polyamiden ist das nicht der Fall. Die Molekülabstände betragen hier ~5 Å. Dieser Abstand stimmt sehr gut überein mit dem, der sich berechnet, wenn man den bei Diketopiperazin gefundenen Abstand zwischen durch Wasserstoffbindungen aneinander gebundenen NH- und CO-Gruppen zugrunde legt. Auch bei den Eiweißstrukturen dürfte der Molekülabstand aus dem erwähnten Grunde größer sein und wohl auch bei 5 Å liegen.

Wöhlisch (Würzburg): Ich habe kürzlich in noch nicht veröffentlichten Versuchen vergleichend die Quellung des Kollagens (Sehne) und des elastischen Gewebes in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Quellungsgrad des elastischen Gewebes der allgemeinen Regel entsprechend mit steigender Temperatur abnimmt, der Quellungsgrad der Sehne dagegen zunimmt. Die Versuche sind von Interesse in Hinblick auf eine Theorie von Haller, nach welcher die thermisch anomale Quellung nicht auf einer Wasserbindung durch Affinitätskräfte beruht, sondern sterisch durch „Immobilisierung" des Wassers seitens der langen Fadenmoleküle zustande kommt.

Ostwald (Leipzig): Zunahme der Quellung mit steigender Temperatur hat u. a. D. J. Lloyd quantitativ festgestellt.

Heß (Berlin): Wenn ich die tiefere Bedeutung der vom Herrn Vortragenden aufgezeigten Ähnlichkeit des Frey-Wyssling'schen Zellulosemodells mit der mikroskopisch sichtbaren Kollagenstruktur richtig verstehe, so sieht der Herr Vortragende in dieser Ähnlichkeit einen Ausdruck dafür, daß die Kollagenfibrillen von 0,5 μ Dicke als Molekülfäden im Sinne von Frey-Wyssling aufzufassen sind und daß die nicht zu diesen Fäden mikroskopisch auflösbaren Teile des Kollagengewebes Bündelungen dieser Fäden im Sinne der gittergeordneten Bereiche der Zellulose mit teilweise durchlaufenden Molekülfäden darstellen. Abgesehen davon, daß hier Folgerungen aus dem Vergleich von Dimensionen gezogen würden, die sich um 4 Größenordnungen unterscheiden (Kollagenfibrille 0,5 μ, Zellulosemolekül 4 bis 5 Å dick) scheint mir in diesem Zusammenhang der Hinweis doch wichtig zu zu sein, daß eine wesentliche Annahme bei dem Frey-Wyssling'schen Modell, nämlich die Abwesenheit von Sekundärstrukturen bei der Zellulose, nicht zutrifft. Nur bei Gültigkeit dieser Grundannahme kann aber dem in Frage stehenden Vergleich eine physikakalische Bedeutung zukommen. Bekanntlich lehnt Frey-Wyssling die Vorbildung von Fibrillen in der Zellwand ausdrücklich ab und glaubt, daß sein Modell von den submikroskopischen Dimensionen bis zu den visuellen Formen kontinuierlich gültig ist. Nun sind aber bei den Zellulosefasern in den letzten Jahren zwei Strukturelemente höherer Ordnung mit großer Sicherheit nachgewiesen worden: die Fibrillenbündel durch UV-Aufnahmen von gequollenen Zellulosefasern (W. Wergin), die eine Dicke von 0,2 bis 0,3 μ besitzen und deren Größe durch elektronenmikroskopische Aufnahmen von Herrn Dr. Kuhn unlängst bestätigt worden ist, und als zweites Strukturelement die Grundfibrille, die eine Dicke von 100 bis 750 Å besitzt und die durch elektronenmikroskopische Aufnahmen an schwinggemahlenen Zellulosepulvern von Herrn Dr. Gundermann sichtbar gemacht wurde. Die Fibrillenbündel bestehen also aus Grundfibrillen. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung in der Dicke der Kollagenfibrillen mit den Fibrillenbündeln in der Zellulosewand macht es wahrscheinlich, daß auch bei den Kollagenfibrillen noch Sekundärstrukturen vorkommen. Der Vergleich des groben Kollagengewebes mit dem Frey-Wyssling'schen Molekülmodell scheint mir unter diesen Umständen keinen physikalischen Sinn zu haben.

Schließlich möchte ich den Herrn Vortragenden fragen, wie die von ihm angenommene Auffassung über die intramizellare Säurequellung beim Kollagen begründet worden ist. Es könnte sich ja auch um eine zwischenmizellare Quellung handeln.

Richter (Ankara): Uns Histologen ist das Objekt der Untersuchungen, die Schwanzsehnen der Maus, sehr geläufig aus dem histologischen Kursus zur Demonstration des Sehnengewebes; ebenso auch die Quellung der kollagenen Fasern in Essigsäure mit dem Auftreten der sogenannten Ranvier'schen Schnürringe. Diese werden immer so erklärt, daß protoplasmatische fädige Fortsätze der Zellenleiber, welche in der Essigsäure nicht quellen, sondern gerinnen, die gequollene Faser einschnüren.

Eine Veröffentlichung in „Das Reich" Ende 1940 unter dem Titel: „Mumiengewebe leben!" von Busse-Grawitz (Argentinien) veranlaßte mich zu Literaturstudien. Hierbei traf ich auf seit Jahrzehnten erhärtete aber unterdrückte Beweise, daß bei entzündlicher Erweichung der kollagenen Fasern diese sich umwandeln können zu kernhaltigen Zellen, wobei wie bei normalen Zellen das Chromatin des Kernes eine Spirem-Struktur aufweist. Es können sich umgekehrt auch beim Aufbau von Bindegewebe aus der chromatischen Kernsubstanz von Zellen kollagene und elastische Fasern bilden. Auch durch Gewebskulturen in vitro läßt sich dies zeigen. Solche Gewebsumwandlungen konnten sogar noch an getrockneten, auch an in Formalin fixierten und sogar an Mumiengewebe erzielt werden. Diese Hinweise sollen zeigen, daß ein enges wechselseitiges Zusammenarbeiten zwischen Histologie und Kolloidchemie nicht nur interessant, sondern sehr notwendig zur fortschreitenden Erkenntnis ist, was ich

schon vor zwei Jahrzehnten instinktiv empfunden habe, als ich damals der Kolloid-Gesellschaft als Mitglied beitrat.

Schmidt (Gießen): W. I. Schmidt verweist auf die künstlichen kollagenen Fasern, die nach Nageotte sich aus Kollagenlösungen abscheiden, ferner auf die thermische Verkürzung der Elastoidinfäden, die einen eindrucksvollen Vorlesungsversuch einer praktisch reversiblen thermischen Verkürzung erlaubt.

Wöhlisch (Würzburg): Ich habe den von Herrn Schmidt erwähnten Versuch der thermischen Kontraktion der Elastoidinfäden seinerzeit mit genauer Registrierung der Längenänderungen untersucht. Die Versuche sind nicht veröffentlicht. Es zeigt sich dabei, daß auch hier die Reversibilität keine ganz vollständige ist, es verbleibt ein kleiner Verkürzungsrückstand, der für das unbewaffnete Auge nicht erkennbar ist. Allerdings ist die Reversibilität viel weitergehend als beim Kollagen und der Versuch deshalb höchst eindrucksvoll.

Küntzel (Darmstadt), Schlußwort: Der Vergleich der Fibrillenverflechtung des kollagenen Hautfasergeflechtes mit dem Frey-Wyssling'schen Schema des Aufbaus mizellarer Strukturen aus Fadenmolekülen sollte lediglich dem räumlichen Vorstellungsvermögen der Zuhörer eine Stütze und Anlehnungsmöglichkeit an bereits Bekanntes bieten. Die Verschiedenheit der Größenordnungen spielt hierbei ebensowenig eine Rolle wie bei dem bekannten Vergleich des Bohr'schen Atommodells mit stellaren Planetensystemen.

Die Annahme einer intramizellaren Reaktion bei der Säurequellung des Kollagens stützte sich auf polarisations- und röntgenoptische Beobachtungen und weiterhin auf die Tatsache, daß das Quellungsmaximum erst dann eintritt, wenn eine permutoide Absättigung sämtlicher basischer Gruppen des Kollagens durch Säure (und nicht eine partielle, wie es im Falle einer lediglich intermizellaren Reaktion der Fall sein müßte) stattgefunden hat. Ein weiteres Argument ist folgendes: Das native Kasein der Milch liegt in Form einzelner, voneinander unabhängiger kugeliger Teilchen vor, die den Charakter von „ionischen Mizellen" haben; das Kasein unterliegt genau so wie Kollagen einer Säure- bzw. Alkaliquellung, die man in diesem Falle nicht anders als intramizellar aufzufassen hat.

Die Struktur der Wollfaser.

Von E. Elöd (z. Zt. Heidelberg).

(Eingegangen am 3. Juli 1941)

Neben der makroskopisch erkennbaren Kräuselung ist äußerlich die aus dem mikroskopischen Bild ersichtliche, je nach Wollsorte in ihrer Form variierende Schuppenschicht charakteristisch für die Wolle. Unter der Schuppenschicht liegen die mengenmäßig überwiegende Rindenschicht mit ihren spindelförmigen Zellen und im Kern von gröberen Fasern die Markschicht mit zylindrischen Zellen. Die strukturellen Unterschiede zwischen diesen drei histologischen Elementen sind noch nicht genügend geklärt.

Die besonders wichtigen Spindelzellen sind lange, flache, an den Enden sich verjüngende Gebilde. Sie zeigen positiv einachsige Doppelbrechung, was allein schon für eine weitgehende Orientierung der Mizellen in der Hauptmasse der Wollfaser spricht. Wir haben Spindelzellen schonend enzymatisch mit Trypsin isoliert und elektronenoptisch untersucht[1]) (vgl. H. Zahn, Melliand Textilber. **22**, 305 (1941). Hierzu wurde eine isoelektrisch gereinigte Wolle in einem Phosphat-Borax-Puffer bei $p_H = 8{,}6$ bei 40° C mehrere Wochen lang behandelt. Die erhaltenen Spindelzellen, die etwa 90—120 μ lang und etwa 3—7 μ breit waren, wurden nach sorgfältigem Waschen usw. in üblicher Weise (H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287, 1939) aus ihrer wässerigen Suspension auf einem als Objektträger dienenden Kollodiumfilm eindunsten gelassen.

Bei einer Reihe von solchen Präparaten konnte man an den Spindelzellen aufgespaltene Enden erkennen, mit einer deutlichen Längsstruktur, die sich auch nach der Zellmitte zu verfolgen läßt (soweit die Durchstrahlung möglich ist). Die Spindelzellen scheinen von den Enden her vom Trypsin angegriffen worden zu sein[2]) (Fig. 1—3).

In der Fig. 3 kann man an den hellen Stellen rechts (bei der Originalaufnahme besonders deutlich) Längsreihen von etwa 20 bis 30 mμ Dicke erkennen. Diese scheinen aus einer Aneinanderreihung von einzelnen punktartigen Gebilden zu bestehen. Ob dabei eine Art Querstruktur vorliegt (1), deren Deutung wohl möglich ist (2), aber nicht ganz leicht sein dürfte, muß vorerst dahingestellt bleiben. Auch andere Beobachtungen, die z. B. für eine im elektronenoptischen Bild evtl. erkennbare Laminarstruktur des Keratins sprechen würden, müssen erst durch weitere Untersuchungen gesichert werden. Selbstverständlich müssen die Bedingungen bei derartigen Aufnahmen so gewählt werden, daß sekundäre

[1]) Für das freundliche Entgegenkommen sind wir der Siemens & Halske A.G., sowie Herrn Dr. med. H. Ruska zu besonderem Dank verpflichtet.

[2]) Der selektive Angriff des Trypsins auf die die Spindelzellen umgebenden, amorphen Schichten scheint nur bedingt vorhanden zu sein. Auch das Auftreten der längsgespaltenen Strukturen dürfte auf Sekundäreffekten beruhen.

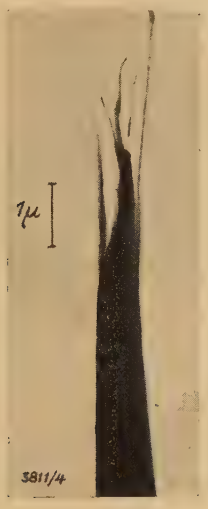


Fig. 1.
Endpartie von Spindelzellen der Wolle mit Fibrillen und Mikrofibrillen, elektronenoptisch 11000 : 1.

Fig. 2. Endpartie von Spindelzellen der Wolle mit Fibrillen und Mikrofibrillen, elektronenoptisch 11000:1.

Fig. 3. Endpartie von Spindelzellen der Wolle mit Fibrillen und Mikrofibrillen, elektronenoptisch 23000:1.

Veränderungen der Präparate durch die Bestrahlung so gut wie ausgeschlossen bleiben.

Die dickeren Längselemente in den Abbildungen dürften den Fibrillen der Spindelzellen entsprechen, die dünneren Teile Mikrofibrillen darstellen. Die Dimensionen dieser (etwa 10 mμ dick) kommen der micellaren Größe nahe.

Bemerkenswert ist, daß nach Befunden von Woods (3) durch Trypsinwirkung isolierte Spindelzellen, zu einem Film geformt, weitgehende, sogar quantitativ analoge elastische Eigenschaften mit der Wollfaser zeigen, so daß diese somit als Eigenschaften der Spindelzellen zu gelten haben. Der histologische Aufbau der Wollfaser beeinflußt sie praktisch kaum.

Die Wolle besteht aus gegen mäßige chemische Einflüsse auffallend widerstandsfähigen Kera-

tinen. Die Bausteinanalyse erfaßt noch immer nur etwa 70 Proz. der die Wollkeratine aufbauenden Aminosäuren, die sich zu einem hochmolekularen zwitterionischen Gebilde kombinieren. Eine vollständige Konstitutionsaufklärung und die Feststellung der Reihenfolge der miteinander verbundenen Komponenten ist bei den Wollkeratinen bisher ebensowenig gelungen wie bei den anderen Eiweißstoffen. Bemerkenswerte Ansätze sind in letzter Zeit bekannt geworden (4).

Die Wollkeratine bilden mit Säuren bzw. Basen Proteinsalze. Obwohl man bei derartigen, kompliziert gebauten und sicher nicht einheitlichen Gebilden von „Molekulargewichten" nicht gut sprechen kann, besteht eine gewisse Berechtigung, das durchschnittliche Äquivalentgewicht zu ermitteln. Die Zahl von 1200 hierfür wurde bei einer Reihe von Säuren und Farbsäuren bei verschiedenen Wollen festgestellt (5).

Eine ebenso allgemeingültige Zahl betrifft den isoelektrischen Punkt der Wolle. Eine sorgfältig und schonend gereinigte Wolle zeigt in destilliertem Wasser im Gleichgewichtszustand einen p_H-Wert von 4,9. Auch Titrationskurven führen zu dem gleichen Wert (5a) (Fig. 4).

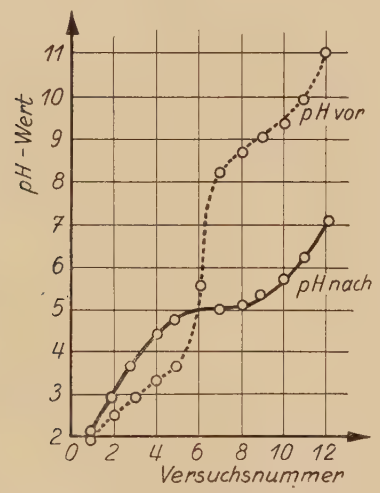


Fig. 4. p_H vor = p_H Wert der Ausgangslösung. p_H nach = p_H-Wert nach Einstellung des Gleichgewichts.

Anders lautende Angaben (6) beruhen auf Meßfehlern, die methodisch oder zufolge der unrichtigen Vorbehandlung der Wolle entstanden sind. Kataphoretische Messungen sind ebenso unsicher wie Werte, die in Pufferlösungen sich ergeben, wobei vielfach der „isoionische" Punkt mit dem isoelektrischen verwechselt wird. Die Quellung der Wollen zeigt nach Erreichen des Gleichgewichtes bei $p_H = 4{,}9$ das Minimum. Wir haben im Laufe der Jahre viele Wollen untersucht und für den isoelektrischen Punkt stets diesen Wert bestätigt gefunden[3]). Von einem „isoelektrischen Bereich" (7) zwischen $p_H = 5$ bis 7 kann man nicht gut sprechen, obwohl zweifellos die Reaktionsfähigkeit der Wolle in diesem Bereich gering ist. Es war nötig, hierauf etwas ausführlicher einzugehen, da das Minimum der Reaktionsfähigkeit der Wolle auch die Bedingungen ihrer schonendsten Behandlung vorschreibt. Für wissenschaftliche Versuche müßten grundsätzlich solche Fasern Verwendung finden, die durch „isoelektrisches Waschen" von Rohwollen erhalten wurden. (Daneben spielt die „isoelektrische Wollwäsche" auch in der Praxis eine stetig steigende Rolle, wenn auch dort der p_H-Wert etwas über 4,9 (bis zu etwa 6,5—7,0) liegen kann, zwecks Vermeidung von Korrosionen der Apparaturen. Dies hat aber selbstredend mit einem „isoelektrischen Gebiet" nichts zu tun.)

Von verschiedener Seite wurden die technisch wichtigen und wissenschaftlich interessanten Vorgänge der Aufnahme von Farbsäuren durch Wolle untersucht (8). Die wichtige Rolle der Donnan-Membran-Gleichgewichte für die Vorgänge beim Quellen sowie Färben wurde von uns vor einiger Zeit ermittelt (9), ebenso daß die Farbsäurebindung durch die Wolle in mehreren Teilvorgängen vor sich geht (10). Zunächst werden die rasch diffundierenden H-Ionen der sauren Farbstofflösungen von den Wollproteinen gebunden. Dann folgen die Anionen der farblosen Säure, z. B. der HCl. Zufolge des Donnan-Gleichgewichtes werden dann die Cl-Ionen aus den Wollfasern durch die Farbsäureanionen verdrängt, die mit den Proteinen schwerlösliche oder nur in geringem Maße dissoziierende oder hydrolysierende Verbindungen eingehen (Fig. 5). Die Dissoziationskonstanten von „wasserecht" fixierten Farbsäuren liegen im Gegensatz zu früheren Anschauungen niedrig, bei 10^{-3} bis 10^{-4} (11).

Mit Rücksicht auf die vom p_H-Wert des Mediums abhängige Beeinflussung einerseits der Reaktionsfähigkeit bzw. des Dissoziationszustandes der Wollproteine und andererseits ihrer Quellung, ist sowohl die Menge wie auch die Geschwindigkeit der Farbsäureaufnahme p_H-abhängig. Das Maximum liegt bei $p_H = 1{,}3$, wo auch das Maximum der Quellung sich einstellt.

[3]) Eine seinerzeit uns von den Herren Franz und Henning freundlicherweise zur Verfügung gestellte Wolle, deren isoelektrischer Punkt bei $p_H = 5{,}8$ liegen sollte, zeigte nach elektrodialytischer Reinigung und Entfernung von Seifen- bzw. Fettsäureresten ebenfalls einen p_H-Wert für den isoelektrischen Punkt von 4,9 (vgl. dagegen H. Franz, Melliand Textilber. **22**, 343 (1941).

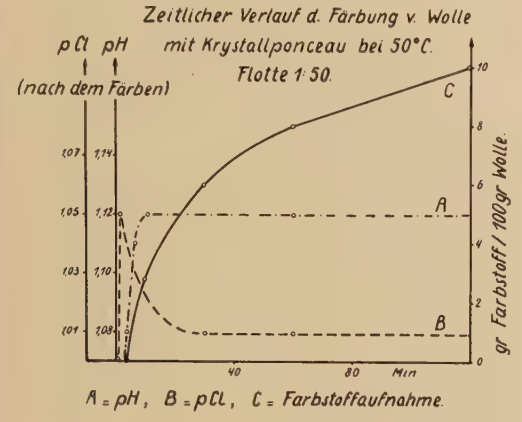


Fig. 5

Das obenerwähnte Äquivalentgewicht der Wolle von 1200 ist auf die Anwesenheit von freien bzw. in Abhängigkeit vom p_H-Wert freiwerdenden Gruppen zurückzuführen, wobei die in der hochmolekularen Struktur an den Enden der Polypeptidketten befindlichen Gruppen hierfür nur einen Bruchteil liefern dürften.

Auffallend ist der hohe Gehalt der Wolle an Zystin (11a). Der Schwefelgehalt der Wollen verschiedener Herkunft schwankt zwischen etwa 1,6 Proz. bis 3,4 Proz. und sogar darüber (12). Auch innerhalb ein und derselben Wollfaser wurden beachtliche Schwankungen im Schwefelgehalt der einzelnen Zellarten (vgl. w. o.) sowie entlang der Faser, von der Haarwurzel zur Haarspitze abnehmend, gefunden (13).

Nach neueren Arbeiten (14) soll in der Rohfaser der gesamte Schwefel als Zystinschwefel vorliegen. Durch sekundäre Veränderungen unter dem Einfluß von Reagenzien, Wärme, Licht usw. soll der Zystingehalt abnehmen; der Restgehalt an Zystin dürfte im Vergleich zum Gesamtschwefel ein gewisses Maß der Schädigung der Wolle ergeben, wobei aber eine einseitige Beurteilung der Ergebnisse leicht zu Fehlschlüssen führen kann.

Schon E. Fischer (15) erkannte, daß die Wollproteine aus langen Peptidketten bestehen. Waldschmitz-Leitz (16) nahm an, daß Verknüpfungen von endständigen Gruppen längliche Polypeptidringe bilden, die die ausgesprochen große Beständigkeit der Wolle erklären sollten. Stary (17) machte darauf aufmerksam, daß durch Zystinreste Querbindungen benachbarter Polypeptidketten entstehen können, die eine Verfestigung derselben bewirken sollen.

Heute nimmt man allgemein an, daß freie Gruppen der komplizierten Aminosäuren durch Kondensationsreaktionen oder durch zwischenmolekulare Salzbindungen die Peptidketten miteinander verknüpfen, wobei dem Zystin eine besonders entscheidende Rolle zukommen soll (18) (vgl. dagegen w. u.). Selbstverständlich können derartige Anschauungen in der Hauptsache nur indirekt aus den Veränderungen von mechanischen und elastischen Eigenschaften der verschiedenartig chemisch usw. behandelten Wollen gestützt werden, da die bekannten Methoden der Strukturforschung hierbei versagen.

Einen wesentlichen Auftrieb verdankt die Wollforschung W. T. Astbury (19), der, nachdem es J. Ewles und J. B. Speakman (20) gelungen ist, ein Wollfaserdiagramm zu erhalten, die Methoden verfeinert und neue Gesichtspunkte aufgedeckt hat. Nach Astbury bestehen die Micellen gestreckter Wollfasern (β-Keratin) aus Zickzackketten von Aminosäuren, die, durch starke van der Waals-Kräfte zwischen den Peptidgruppen verknüpft, einen ebenen Rost bilden, der senkrecht zu diesem mit den benachbarten Rosten durch sog. Seitenketten (side-chains) verbunden ist (Fig. 6)[4]).

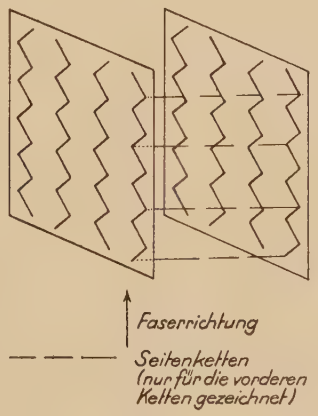


Fig. 6.
Schematische Darstellung zweier benachbarter Roste im β-Keratinmicell.

Die Seitenketten, unter denen dem Zystin wegen seiner kovalenten SS-Bindung die wichtigste Rolle zukommt, sollen nach Speakman unter einem stumpfen Winkel (etwa senkrecht) zur Ebene der Micellen stehen. Nach Speakman sollte diese Rostbildung in der Rückgratebene erfolgen, was bei Versuchen bei der Kompression von Horn in Wasserdampf durch Astbury und Sisson (21) aus der gefundenen höheren Orientierung des β-Keratins hervorgehen könnte;

[4]) Die Rostebenen wurden hier durch die Hauptketten und Rückgratbildungen gelegt, im Gegensatz zu der Darstellung nach Astbury (19), wo diese durch die Haupt- und Seitenketten gehen.

dabei wurde gefunden, daß die Seitenketten senkrecht zur Quetschebene stehen.

In der nichtgestreckten Faser liegt eine andere Modifikation, das α-Keratin, vor, wo ohne Änderung der Seitenketten eine Faltung der Zickzackketten in der Rostebene erfolgt (Fig. 7). Die

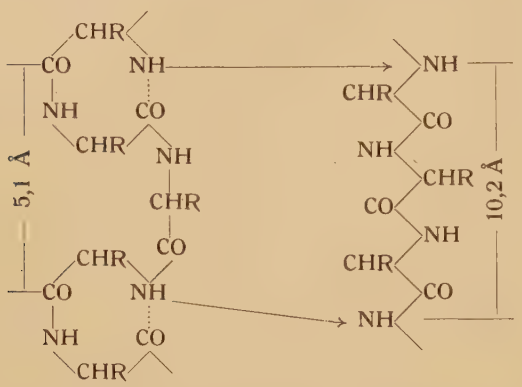


Fig. 7. Schematische Darstellung der Entfaltung des α-Keratins zum β-Keratin (nach Astbury).

beiden Modifikationen können reversibel ineinander umgewandelt werden.

Die Auswertung der Diagramme der nichtgestreckten Wolle, also des α-Keratins, bringt erhebliche Schwierigkeiten mit sich zufolge der außergewöhnlich starken nichtmicellaren Streuung. Wie groß der Anteil an geordneten Bereichen (Mizellen) ist, dürfte vorerst noch unsicher sein.

Der Mechanismus des Überganges des α-Keratins in das β-Keratin ist noch nicht genügend geklärt. W. Harrison (22) lehnt die Annahme einer Entfaltung ab und faßt diese Umwandlung als Verzerrung der rhombischen Elementarzellen in eine monokline auf. Nach Astbury (23) sollen in der ungedehnten Wolle (α-Keratin) die Polypeptidketten zu „Pseudodiketopiperazin-Ringen" gefaltet sein. Hiergegen sind sterisch begründete Einwände berechtigt, da hierbei die durch Nebenvalenzen verbundenen C- und N-Atome in einem Abstand von nur 1,3 Å zueinander stehen müßten, während sonst bei derartigen Gebilden der Abstand C = O ... NH mehr

als das Doppelte beträgt (24). Wenn aber, wie Astbury sowie Wrinch (25) annehmen, die C- und N-Atome wirklich diesen Abstand besitzen und unter Enolisierung in hauptvalenzmäßig gebundenen Ringen sitzen, so dürften sich derartige Bindungen durch die geringen mechanischen Kräfte beim Strecken nicht zerreißen lassen, ohne zu einem Fadenbruch zu führen (vgl. auch (24)].

Zweifellos bildet erst die β-Modifikation ein „kristallisiertes" Keratin, das beim Dehnen aus der α-Modifikation „kristallisiert", wobei Entfaltung und Einschnappen von bestimmten Bindungsstellen vor sich gehen.

Die Seitenketten in der Wolle sollen nach Rimington (26) sowie Barritt und King (27) vorwiegend durch das Zystin gebildet werden. Der Seitenkettenabstand beträgt 9,8 Å. Die übrigen Seitenketten, vor allem die Salzbindungen, sind durch chemische Einwirkungen leicht aufspaltbar, so daß die chemische Resistenz und manche mechanischen Eigenschaften der Wolle vor allem mit der SS-Brücke des Zystins zusammenhängen sollten (vgl. dagegen w. u.).

* * *

Wir haben versucht, solche chemische Einwirkungen auf die Wolle zu studieren, bei denen Spaltungen der Peptidketten und somit Komplikationen nach Möglichkeit ausgeschaltet waren. Eine derartige milde Einwirkung kann in der Behandlung der Wolle mit metallischem Quecksilber und Wasser bei mäßig erhöhten Temperaturen erblickt werden [5]).

Wir haben dabei die mechanischen Eigenschaften der Fasern (Bruchdehnung, Bauschelastizität, Quellung, Überkontraktion, Fixierung) neben der chemischen Analyse und dem Röntgenbild als Kriterium der Veränderungen herangezogen.

Bekanntlich entsteht die „Überkontraktion" der Wollfaser, wenn man entweder eine z. B. um 50 Proz. gestreckte Faser entspannt und etwa 2 Minuten lang mit Wasserdampf behandelt — oder wenn man die ungedehnte Faser mit Lösungen von $NaHSO_3$, Ag_2SO_4, KCN oder Na_2S behandelt. Die Wolle kontrahiert dabei um etwa

[5]) Zweifellos können auch andere Metalle in wässerigem Medium zu einer S-Abspaltung führen, sobald aber die p_H-Werte dabei über 5 zu liegen kommen, sind Sekundärwirkungen störend.

Bei den Versuchen wurden je 2—3 g einer isoelektrisch gewaschenen Wolle mit etwa 2 ccm reinstem Hg und 300 ccm dest. Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben im Luftthermostaten bei 80° C, gemessen im Kolben, mit einem nur lose aufsitzenden Glasstopfen versehen, stehen gelassen. In bestimmten Zeitabständen wurde der Inhalt des Kolbens geschüttelt, eine Maßnahme, welche sich angesichts des heterogenen Charakters der Reaktion als unerläßlich für ein gleichmäßiges Durchreagieren der Fasermasse herausgestellt hat. Die Versuche wurden verschieden lange ausgeführt. Die entstandene „Quecksilberwolle" (Hg-Wolle) wurde dann gewaschen, abgeschleudert und von noch anhaftenden Hg-Tröpfchen durch sorgfältiges Ausklopfen befreit. Sie war je nach dem Grad des Umsatzes gleichmäßig grau bis tiefschwarz.

30 Proz. des ungedehnten Zustandes. Mit Dampf überkontrahierte Fasern kann man wieder dehnen, chemisch überkontrahierte haben dagegen ihre elastischen Eigenschaften nahezu völlig eingebüßt.

Nach Astbury (28) sowie Speakman (29) sollen die Seitenketten bei der Überkontraktion aufgespalten werden, vor allem die SS-Brücken, wodurch die freier gewordenen Peptidroste einen energieärmeren Zustand einnehmen und sich weiter einrollen, als dies beim α-Keratin geschieht.

Auch bei der als „Fixierung" bezeichneten Behandlung, d. h. bei längerem Dämpfen in gespanntem Zustand, wonach keine Kontraktion mehr auftritt (permanent set) oder nach der Heißwasserbehandlung (temporary set) sollen nach Speakman (29) SS-Brücken primär hydrolytisch gespalten werden. Die freigewordenen S-Gruppen sollen dann vor allem mit Aminogruppen reagieren und neue beständige Querverbindungen bilden, die die Roste des β-Keratins vor weiterem Einrollen schützen. (Gegen die Annahme derartiger, neuer Querverbindungen sind allerdings einige Zweifel berechtigt.) Zwischen der Aufspaltung der Querverbindungen und der Bildung neuer Verknüpfungen liegt ein labiler Zustand, der beim Dämpfen von Fasern im ungedehnten Zustand zu der Überkontraktion führt. Je nach der Stärke der hypothetischen, neuen Verknüpfungen soll die Länge der Fasern gegen Dampfbehandlung beständig (permanent) oder unbeständig (temporary set) sein. F. C. Frank (30) bzw. J. B. Speakman (31) entwickelten für die überkontrahierte Form des β-Keratins Modelle. Es erscheint aber schwierig, die Überkontraktion ausschließlich vom strukturellen Standpunkt zu behandeln, da sowohl α- wie β-, wie das noch zu besprechende d-Keratin bei der überkontrahierten Faser auftreten.

Die erwähnte HgS-Bildung bei der Einwirkung von Hg in wässerigem Medium bei erhöhter Temperatur auf Wolle ist stark p_H-abhängig; im sauren Gebiet verläuft sie langsamer, im alkalischen wesentlich rascher. Auch die Hydrolyse der SS-Bindung zeigt im sauren Gebiet ein Minimum.

Je nach den Bedingungen konnten 50 sogar 75 Proz. des Wollschwefels an Hg gebunden werden, allerdings verliert die Wolle bei den Bedingungen der extrem hohen Umsätze auch in Abwesenheit von Hg einen Teil des Schwefels; auch mit einer kolloiden Silberlösung konnte ein Teil des Schwefels der Wolle unter Bildung von β-Ag_2S entzogen werden.

Mit Hg- und Ag-Salzlösungen reagiert die Wolle ganz anders. Es entstehen HgO bzw. Ag und Ag_2O, wobei das Röntgenogramm der Wolle nicht mehr das des α-Keratins, sondern das eines von uns als d-Keratin (denaturiertes) bezeichnet ist (vgl. w. u.). Die Metallsalzlösungen hydrolysieren während der Einwirkung auf die Wolle, wobei die Hydrolyse durch Sorption des HgO an der Wolle begünstigt wird.

Eine Reihe von Hg-Wollen, die in der Nähe des isoelektrischen Punktes entstanden sind, mit verschieden weitgehendem Umsatz des Wollschwefels, haben wir näher untersucht.

Bei einem Umsatz von 50 Proz. des Zystinschwefels sollte man schon eine tiefgreifende Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Fasern erwarten. Quantitative Analysen ergaben, daß nur 5—6 Proz. der Wolle in Lösung gingen. Weder mikroskopisch noch röntgenographisch konnten Veränderungen der Wollfaser gefunden werden. Neben den unveränderten Interferenzen des α-Keratins wurden die Linien des kristallin in die Wolle eingelagerten HgS erhalten (Fig. 8, 9)[6]. Die Reißfestigkeit der

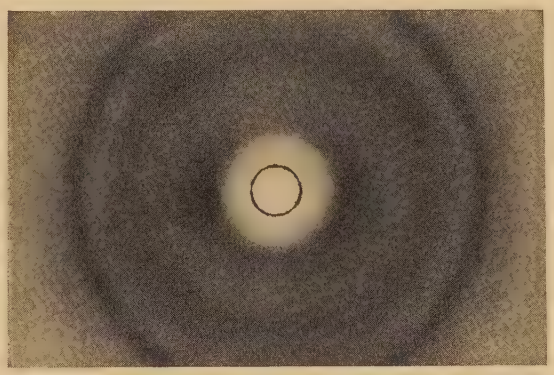


Fig. 8. Röntgenogramm einer Quecksilberwolle. Man erkennt die Linien des HgS neben den Linien des α-Keratins.

Wolle ist etwas vermindert, wenn man aber die mögliche Kerbwirkung des in einer Menge von über 10 Proz. in die Fasern kristallin eingelagerten HgS berücksichtigt, so ist dies verständlich, bringt aber die Frage nach der Rolle des Zystins zur Diskussion[7]). Man kann sich nur schwer vor-

[6]) Aus der Fig. 9 ist der kinetische Verlauf der HgS-Bildung zu ersehen. Es hat sich gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis zwischen der (111)-Linie des HgS und der äußeren Woll-Linie im Äquator eine lineare Abhängigkeit vom Umsatz zeigt (11a).

[7]) Die Kerbwirkung von HgS konnten wir auch bei direkter Einlagerung desselben [aus $Hg(NO_3)_2$ durch H_2S-Behandlung in der Wollfaser gebildet] zeigen. Hierauf kommen wir a. a. O. noch zurück.

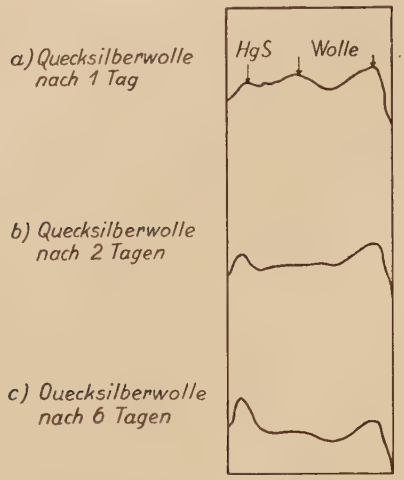


Fig. 9. Kinetik der HgS-Bildung bei der Quecksilberreaktion der Wolle.

stellen, daß, wenn ein so großer Anteil der wichtigsten Querverbindung der Fasern ausgeschaltet wird, die Fasern nicht grundsätzliche Änderungen in ihrem mechanischen Verhalten zeigen sollten.

Besonders aufschlußreich ist die Vermessung der Seitenkettenabstände der partiell entschwefelten Wollen. Da zufolge des Einbaues des Zystins nach der bisherigen Anschauung die größte Einschnürung der Ketten durch das Zystin bewirkt werden müßte, sollten sich die Seitenkettenabstände nach Aufspaltung eines Teils der SS-Bindungen ändern. Wir haben Wollen in steigendem Maße mit Hg unter den beschriebenen Bedingungen entschwefelt, konnten aber selbst bei einem 70proz. Umsatz innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung in den Seitenkettenabständen gegenüber den unbehandelten Wollen finden.

Wenn die Aufspaltung von SS-Brücken für die Überkontraktion maßgebend wäre, so müßte eine mit Hg entschwefelte Wolle, bei der etwa 50 Proz. des Gesamtschwefels an Hg gebunden wurden, unter Aufspaltung von SS-Bindungen Überkontraktion zeigen. Es ergab sich jedoch, daß die Wolle unverkürzt blieb. Man könnte noch einwenden, daß die Salzbindeglieder, die dabei nicht gespalten waren, die Überkontraktion verhinderten. Es zeigte sich aber, daß die Hg-Wollen beim halbstündigen Kochen in Salzsäure bei $p_H = 2$ und sogar bei $p_H = 1{,}3$ (maximale Aufspaltung der Salzbindeglieder) keine Verkürzung erfahren. Die Hg-Wolle hat aber dennoch ihre Fähigkeit zu überkontrahieren durchaus nicht verloren. Wird sie 30 Minuten lang in einer frischen 5proz. Natriumbisulfitlösung gekocht, so zeigt sie die gleiche Überkontraktion, wie die unbehandelte Ausgangswolle.

Schon W. Harrison (32) hat betont, daß die Aufspaltung der SS-Brücken für die Überkontraktion nicht so ausschlaggebend ist, wie es Speakman annimmt. Er konnte Wolle durch Kochen mit Zinkchloridlösungen überkontrahieren. Nach Speakman (33) soll dabei für die Überkontraktion die Aufspaltung von Peptidbindungen verantwortlich gewesen sein, während die von ihm verwendeten Reagenzien eine spezifische Wirkung auf die SS-Bindungen ausüben würden. Man könnte seine Ansicht nur dann widerlegen, wenn es gelänge, solche Agenzien zu finden, die die SS-Bindungen aufspalten, dabei jedoch keine Überkontraktion bewirken. Wir glauben, in der Reaktion zwischen Wolle und Hg in Wasser diese Bedingung erfüllt zu haben, wobei noch weitere Versuche einige inzwischen aufgetauchte Fragen zu klären haben werden.

Nach unseren Versuchen ergibt sich somit der merkwürdige Befund, daß die Quecksilberreaktion, obwohl sie in einem Angriff auf die SS-Bindung besteht, keine Überkontraktion mit sich bringt — während eine nachträgliche Behandlung mit $NaHSO_3$, das nach Speakman durch Spaltung der Zystinbindungen wirken soll, bei Hg-Wollen normale Überkontraktion bewirkt, obwohl bei solchen Wollen ein großer Teil der Zystinbrücken gar nicht mehr vorhanden ist[8]).

Dieser Befund war nach den Anschauungen von Speakman nicht zu erwarten. Speakman und Whewell (34) fanden, daß bei zunehmender Entschwefelung der Wolle mit Barytwasser die Werte der Superkontraktion abnehmen. Ein solcher Gang konnte bei isoelektrischer Entschwefelung mit Hg und Wasser nicht nachgewiesen werden. Eine Hg-Wolle, bei der Zystinbrücken gespalten, neue Bindungen der blockierten schwefelhaltigen Gruppen aber nicht gut möglich sind, sollte keine Fixierung erfahren können. Die Versuche haben aber gezeigt, daß Hg-Wollen ebenso wie die unbehandelten Ausgangswollen sowohl die vorübergehende sowie auch die bleibende Fixierung (temporary bzw. permanent set) zeigen. Es erscheint somit, daß weder die Superkontraktion noch die Fixierung in dem von Speakman angenommenen engen Zusammenhang mit den Zystinbrücken stehen dürften.

* * *

[8]) Anregende Diskussionen über diesen Gegenstand verdanken wir Herrn Henning, Leipzig.

Gestreckte Hg-Wollen zeigen neben den Linien des HgS das unveränderte Diagramm des β-Keratins, das weder bezüglich Lage noch der photometrisch ausgewerteten Intensitäten der Reflexe Abweichungen gegenüber dem normalen β-Keratin-Diagramm erscheinen läßt. Dies spricht dafür, daß die isoelektrisch gewonnenen Hg-Wollen praktisch ohne merkliche Schädigung entstanden sind. Im alkalischen Medium ($p_H = 10$ bis 11) gebildete Hg-Wollen zeigen dagegen Schädigungen aus sekundären Gründen. Die Keratinsubstanz ist bei diesen dem α-Keratin ähnlich.

Schon Astbury (35) hat darauf hingewiesen, daß eine Aufteilung zwischen konstitutivem und nichtkonstitutivem Schwefel angebracht wäre, wobei der nichtkonstitutive nach Art des Vulkanisationsschwefels vorwiegend zwischenmolekulare Verknüpfungen bewirken soll. Die HgS-Bildung müßte nach der primären Hydrolyse der SS-Bindungen über eine HgS- oder S-Abspaltung erfolgen. Es wurde von uns festgestellt, daß das gesamte HgS in der Faser entsteht[8a]), und somit die Reaktion zwischenmicellar vor sich geht. Irgendwelche Anzeichen für Aufteilungen von geordneten Bereichen (Micellen) konnten bei der Hg-Wolle nicht gefunden werden, sondern nur die erwähnte Verschärfung der Interferenzen.

Wenn man somit einen großen Teil der SS-Bindungen bei der Hg-Wolle aufspaltet und die Reaktion sich sowohl auf den micellaren wie auch auf den nichtmizellaren Anteil der Wolle erstreckt, so ist es unwahrscheinlich, daß die SS-Bindungen nur als Brücken vorliegen sollen. Daß nach der Aufspaltung derselben sich —S—NH- oder —C—S—C-Brücken nach Speakman bilden würden, ist mit dem Röntgenbefund schwer vereinbar.

Man ist zu der Annahme berechtigt, daß der Schwefel als Disulfid auch in anderer Weise als bisher angenommen, in die Wollkeratine eingebaut ist, d. h. nicht nur als Seitenkette, die die benachbarten Ketten bzw. Roste verknüpft (11a). Es sollten auch Disulfidbrücken in den Hauptketten selbst — sowie an eine Hauptkette mit einem freien Ende einseitig angefügt vorkommen können. Darüber hinaus müßte auch salzartig gebundenes, freies Zystin mit zwischenmicellaren Verknüpfungen möglich sein. Ein Einbau in Hauptketten könnte die Verknüpfung von Micellfransen bewirken (Fig. 10).

Zweifellos entsteht eine gewisse Schwierigkeit dadurch, daß in den Hg-Wollen nach neueren Feststellungen von Schöberl noch Zystin nach-

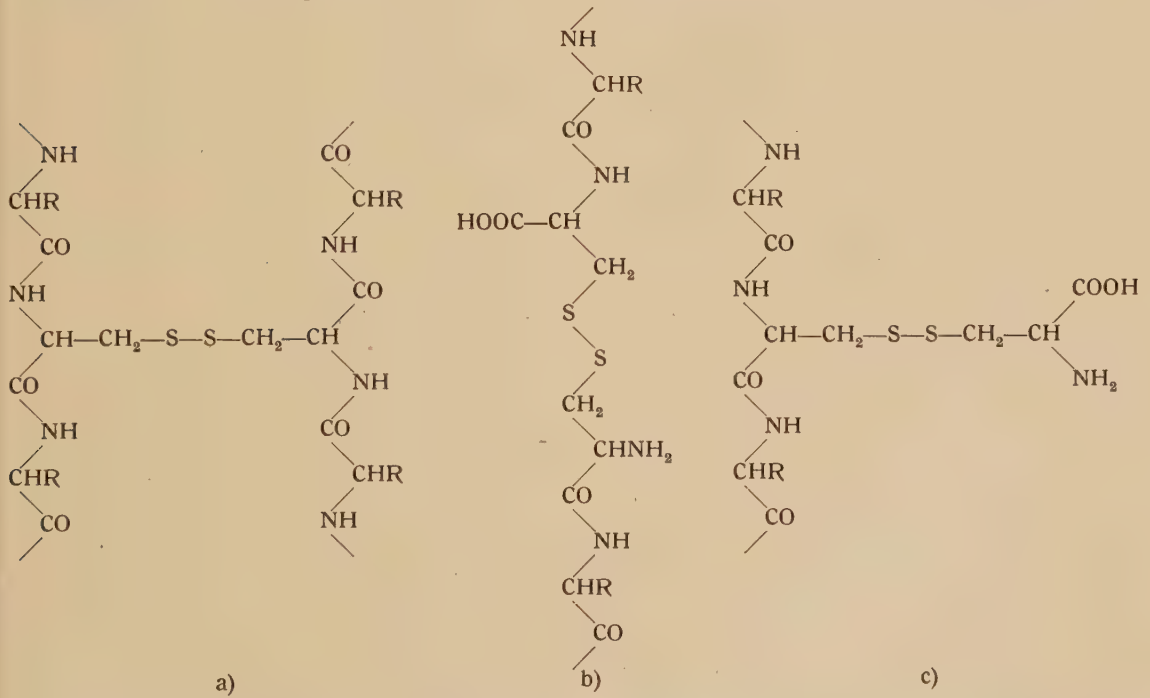


Fig. 10. Der Einbau von Zystin in Peptidketten. a) Zystinbrücke zwischen zwei benachbarten Ketten. b) Zystin beiderseitig in eine Kette eingebaut. c) Zystin einseitig in eine Kette eingefügt.

8a) Die Auffassung von A. Schöberl [Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1225 (1941)], wonach die Metallsulfide auf den Fasern aufgelagert wären, ist nicht richtig.

gewiesen werden kann[9]). Durch diesen Befund wird allerdings die allgemeine Anwendung der bisherigen Auffassungen von Schöberl (36) über den Mechanismus der Zystinspaltung eingeschränkt. Die Deutung desselben auf Grund der bisherigen experimentellen Unterlagen dürfte überhaupt schwierig sein.

* * *

Bei einer Reihe von chemischen Einwirkungen auf die isoelektrisch gereinigten Wollproteine haben wir folgende Feststellungen gemacht:

1. Bei Einwirkung von Hg sowie Ag in Wasser bleibt das α-Keratin unverändert erhalten.

2. Bei Reaktionen im alkalischen Medium zeigt das Röntgenogramm das α-Keratin mit einer mäßigen Desorientierung. Bei alkalischen Einwirkungen ist der Abbau der Proteine je nach den Bedingungen beträchtlich.

3. Bei Einwirkung von sauer oder oxydativ wirkenden Agentien, wie $NaHSO_3$, HCl, Ag_2SO_4, $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, H_2O_2, erfolgt nach entsprechend langer Einwirkung ein Abbau. Dementsprechend tritt ein neues Wolldiagramm auf. Dieses wollen wir mit d-Keratin (denaturiertes Keratin (Fig. 11) bezeichnen. Es zeigt eine be-

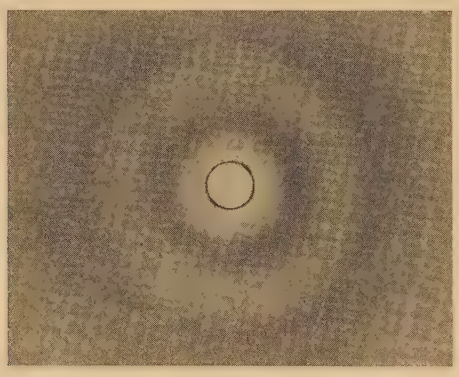


Fig. 11. Röntgenogramm eines mit 3 Proz. H_2O_2 bei 60° in 18 Stunden erhaltenen Wolle-Abbauproduktes (d-Keratin).

merkenswerte Ähnlichkeit mit dem Diagramm des von Astbury (37) untersuchten abgebauten Eialbumins, wobei dem topochemischen Charakter der Reaktionen entsprechend, eine gewisse Orientierung verbleibt, was bei dem isotropen Eialbumin nicht der Fall ist. Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Diagramm des β-Keratins spricht für die nahen Beziehungen der beiden Arten der Gitter[10]).

Während die mit Hg und Wasser isoelektrisch behandelten Wollen praktisch keine Schädigung erfahren, sind alle anderen stark geschädigt. Die alkalisch behandelten zeigen wohl in feuchtem Zustand eine gewisse Plastizität und Elastizität, sind aber nach dem Trocknen spröd und hart.

Von den bekannten, eine Überkontraktion erzeugenden Reagenzien führen die sauer wirkenden ebenfalls zu dem d-Keratin, während die alkalischen das α-Diagramm unverändert lassen.

Kocht man Wolle bei $p_H = 1{,}3$ mehrere Stunden lang, so tritt allmählich neben dem α-Keratin das d-Keratin in Erscheinung. Nach längerem Kochen ist die Menge des d-Keratins überwiegend, bis schließlich nur das d-Keratin erkennbar bleibt. Da das abgebaute d-Keratin besser streut als die ungeschädigte Wolle, täuscht das Röntgenogramm leicht mehr d-Keratin vor, als tatsächlich vorhanden ist. Betont sei, daß die Bildung des d-Keratins irreversibel erfolgt, im Gegensatz zu den reversiblen Umwandlungen von α- und β-Keratin.

Extrem sauer behandelte Wollen verlieren ihre Elastizität und Plastizität, was damit in Zusammenhang steht, daß dabei Hauptvalenzketten gespalten werden. Dementsprechend nimmt die Reißfestigkeit ab. Bei alkalischen Einwirkungen werden dagegen die Seitenketten gelöst (α-Keratin-Diagramm).

Man kann somit die verschiedenartige Beeinflussung der Wolle je nach Art der Agenzien verstehen.

Bei der Wolle liegen zwei verschiedene seitliche Bindungsarten vor. Die stärkere, die z. B. beim α-Keratin noch erhalten bleibt, beträgt 4,65 Å, die schwächere, der Abstand zweier Peptidroste: 9,8 Å. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß die stärkere Bindung befähigt ist, benachbarte Ketten zu Lamellen zusammenzufügen. Man kann so annehmen, daß ein flaches langes Gebilde entsteht, das in der Längsrichtung Peptidketten enthält; die Rostebene würde in der Flächenebene liegen. Senkrecht dazu halten Seitenkettenbindungen die Roste zusammen.

Die laminare Struktur der Wolle wurde bisher nur gelegentlich beachtet. Wir glauben (11 a), daß ihr eine wichtige Rolle zukommt[11]). Auch bei

[9]) A. Schöberl, Vortrag gehalten vor dem Verein Deutscher Chemiker am 21. 4. 1941 in Ludwigshafen. Auf die bei diesem sowie anderen Vorträgen vorgebrachten Einwände gegen unsere Befunde wollen wir hier nicht eingehen.

[10]) Beim d-Keratin fanden wir folgende Äquatorial-Interferenzen: 9,8—11, 4,67, 3,72 Å. Beim β-Keratin entsprechen diesen die Interferenzen 9,8, 4,65 und 3,72 Å.

[11]) Eine ausführliche Mitteilung hierüber von Herrn H. Nowotny wird demnächst a. a. O. folgen.

anderen Fasern, so bei der Zellulose (38), Naturseide (39), den Superpolyamid-Fasern (40), ferner beim Myosin sowie Kollagen dürften flache Mizellen vorliegen.

Tangentiale Schnitte der Wollfaser oder die sicherlich laminar gebauten Schuppenzellen müßten dies im Röntgenogramm erweisen lassen. Da die präparative Darstellung solcher Produkte schwierig ist, wurden Blättchen vom Stachelschweinkiel untersucht. Sie zeigten höhere Orientierungen. Man findet bei paralleler Stellung solcher Präparate zur Richtung der Röntgenstrahlung stets stärkere Intensitäten der Seitenkettenreflexe als bei senkrechter; dies kommt besonders deutlich bei mit Hg und Wasser behandelten Borsten zum Ausdruck (vgl. die Photometerkurven der Fig. 12). Auch an Präparaten des Fingernagels[12]) kann die Laminarstruktur gezeigt werden (vgl. die Photometerkurven der

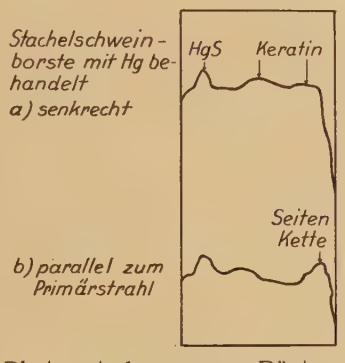


Fig. 12. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator).

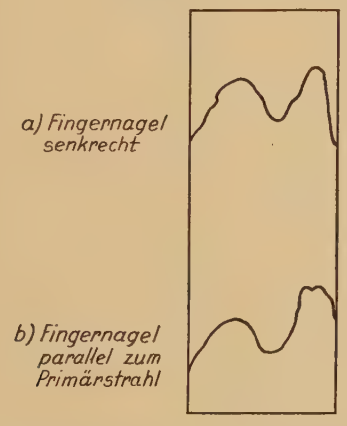


Fig. 13. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator). Der Seitenkettenreflex (jeweils rechts) ist bei paralleler Durchstrahlung des Blättchens wegen der höheren Orientierung stärker ausgeprägt als bei senkrechter Durchstrahlung.

[12]) Vgl. hierzu J. C. Dercksen, C. C. Heringa, A. Weidinger, Acta neerl. morph. **1**, 31 (1937).

Fig. 13). Die „Roste" müssen danach im α-Keratin senkrecht zu den Seitenketten in der Rückgratebene ausgebildet sein. Die Rückgratebene oder richtiger Rostebene liegt parallel zur Blättchenfläche.

Somit kommt den Peptidrosten im Aufbau und der Erklärung des Verhaltens der Wolle eine besondere Wichtigkeit zu. Die einzelnen Roste oder Wellroste lagern sich mehr oder weniger parallel in einem Abstand, der der Seitenkettenlänge entspricht. Die Wollstruktur ist durch die teils freien, teils paketierten Wellroste (geknäuelte Roste) im ungedehnten Zustand bedingt, was mit den röntgenographischen Befunden gut vereinbar ist. Der Meridianreflex müßte zufolge einer schwachen Faltung entstanden sein. Erst beim Dehnen der Wollfaser erfolgt, ähnlich wie beim Kautschuk oder Kollagen, eine Kristallisation unter Bildung des β-Keratins, wobei die entsprechenden Valenzen durch Einschnappen zu den Verfestigungen führen.

Beim Dehnen werden die Roste entknäuelt (geordnet), beim Entspannen treten sie in den ungeordneten, eingerollten, geknäuelten Zustand zurück.

Bei stark sauren Einwirkungen werden vor allem die Roste zufolge Aufspaltung von Peptidbindungen zerstört. Dabei können die Spaltprodukte als kleinere Gebilde sich ordnen, die Unordnungskräfte der langen Gebilde werden nach Aufspaltung der Roste mehr oder weniger ausgeschaltet. Das Diagramm des d-Keratins kann mit dieser Auffassung gut in Einklang gebracht werden. Auch seine Ähnlichkeit mit dem Diagramm des β-Keratins ist dadurch naheliegend. In beiden Fällen liegen kristallisierte Zustände der Wollproteine vor. Der Abbau ist dabei geordneter, die Abbauprodukte werden topochemisch gebildet, bei mäßigem Abbau vorzugsweise in Lockerstellen an der Außenzone. Das Diagramm zeigt dementsprechend neben α-Keratin nur wenig d-Keratin.

Bei alkalischen Einwirkungen werden in der Hauptsache die Seitenketten, d. h. die Verknüpfungsstellen der Roste, aufgespalten, während die Rostbindungen in sich selbst unbeeinflußt bleiben. Dadurch wird die Beweglichkeit der Roste selbst erhöht, sie können sich stärker dehnen (erhöhte Plastizität) oder auch einrollen.

Beim Trocknen dürften die Roste durch amorphe Teile (Fransenstücke) wieder verkittet werden, wobei die Fasern hart und spröde werden.

Auch die Überkontraktion läßt sich ohne besondere Strukturmodelle, die nicht begründet sind, verständlich machen. In der überkontra-

hierten Faser ist das Rostsystem — mit teilweise geordneten, teilweise ungeordneten kleinsten Bereichen — stärker geknäuelt als bei der Ausgangswolle. Auch die schwache Desorientierung des Diagramms überkontrahierter Wolle, die dabei isotroper wird, spricht hierfür.

Bei dieser Auffassung der Wollstruktur muß selbstredend betont werden, daß röntgenographisch vor allem der micellare Anteil erfaßt wird, wenn wir auch keinen scharfen Unterschied zwischen geordneten und nicht geordneten kleinsten Bereichen machen wollen. Selbstredend sind an dem Aufbau des Keratingerüstes viele Lockerstellen, Unregelmäßigkeiten und fransenartige Gebilde ohne Laminarstruktur beteiligt. Letztere können zufolge von vulkanisatorartig wirkenden Zystinbrücken miteinander verbunden werden.

Nach Astbury (41) sind für die Faltung der Polypeptidroste im ungedehnten sowie im überkontrahierten Zustand die Anziehungskräfte der Seitenketten sowie der CO- und NH-Gruppen maßgebend. Ähnlich hat man auch die kautschukartige Elastizität auf interatomare Anziehungskräfte zurückzuführen gesucht (42). Wichtige Arbeiten von E. Wöhlisch (43) sowie von W. Kuhn (44) haben dagegen das elastische Verhalten von hochelastischen Körpern statistisch-kinetisch aufzufassen nahegelegt. Da bei der Wolle die langen, flächenartigen Bauelemente (Roste) stark ungeordnet und geknäuelt vorliegen dürften, entsteht die Frage, ob die Wollfaser wenigstens teilweise den von der statistisch-kinetischen Theorie für hochelastische Körper geforderten Bedingungen entspricht. Wöhlisch postuliert neben reversibler Dehnbarkeit von etwa 100 Proz. einen niedrigen Wert des Elastizitätsmoduls sowie die thermoelastische Anomalie oder negativen l. th. AK.

Die reversible Dehnung der Wolle beträgt 100 Proz., der Elastizitätsmodul nach Speakman (45) bei bestimmten Wollfasern bei 18° C in mit Dampf gesättigter Luft 2,07 kg/qmm. Der l. th. AK. wurde von uns bei orientierenden Vorversuchen zu $1 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Somit könnte man die elastischen Eigenschaften der Wolle auch ohne Annahme von bestimmten Atomgruppen entsprechenden Kräften verstehen. Die beweglichen, langgestreckten Roste könnten somit infolge ihrer Wärmeschwingungen aus dem durch Dehnen erreichten, geordneten, wenig wahrscheinlichen Zustand in den ungeordneten, wahrscheinlicheren übergehen [E. Wöhlisch (43)] und so zum Teil das Verhalten der Wollfaser beim elastischen Dehnen verständlich machen. Durch die beim Dehnen der Wolle auftretende Kristallisation des β-Keratins werden die reinen Ordnungsvorgänge überlagert, wie dies bei nichtidealer Hochelastizität bekannt ist.

* * *

Aus dem Vorstehenden dürfte hervorgehen, daß die bisher in der Anwesenheit von Zystinbrücken erblickte Begründung für die auffallende Resistenz der Wollfaser zweifellos einer Revision bedarf. Es ist bekannt (46), daß die in mancher Beziehung an die Wolle erinnernden Superpolyamidfasern ohne Schwefelgehalt resistent sind und auch verschiedene Analogien, wie Rostbildung über H-Brücken usw., aufweisen.

Kürzlich hat Neurath (47) auf Grund neuester Atomdaten Molekülmodelle konstruiert und dabei den Strukturvorschlag von Astbury für das α-Keratin sowie die überkontrahierte Form des Keratins aus sterischen Gründen abgelehnt. Nach seinen Modellen ist die β-Form die einzig mögliche Konfiguration von Polypeptidketten, wobei die Seitenketten abwechselnd nach beiden Seiten aus den Hauptketten herausragen sollen. Wenn somit die Faltungsmöglichkeit im α-Keratin in Zweifel gezogen wird, so legt neuerdings Astbury (48) den Gedanken nahe, die intramolekularen Falten grundsätzlich dem β-Keratin zuzuschreiben[13]). Die starke Interferenz im Meridian des α-Keratin-Diagramms mit 5,13 Å soll auf die aufgeweiteten Rückgratbindungen (im β-Keratin: 4,65 Å) zurückzuführen sein und nicht als Abstand der Pseudodiketopiperazine angesprochen werden.

Schrifttum.

1. Vgl. K. Heß [Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 64 (1941)].
2. Z. B. L. W. Janssen, Protoplasma **33**, 410 (1939).
3. H. J. Woods, Proc. Roy. Soc. A **166**, 76 (1938).
4. M. Bergmann und C. Niemann, Science **86**, 187 (1937); W. T. Astbury, Nature (London) **140**, 968 (1937); Trans. Faraday Soc. **34**, 378 (1938).
5. K. H. Meyer und H. Fikentscher, Melliands Textilber. **7**, 605 (1926).

5a. E. Elöd und J. Chr. Vogel, Festschrift zur Hundertjahrfeier der Technischen Hochschule Karlsruhe (1925), 495; E. Elöd und E. Silva, Z. physik. Chemie A **137**, 141 (1928).

[13]) Die entsprechende Mitteilung von Astbury (48) ist uns erst kürzlich, d. h. nach Ausführung unserer Versuche und nach einigen Veröffentlichungen dieser (49) bekannt geworden.

6. M. Harris, Amer. Dyestuff Reporter **21**, 78, 399 (1932); Marston, Commonwealth of Australia, Counc. Sci. Ind. Res. Bull. Bd. **1928**, Nr. 38; Shinkle, Amer. Dyestuff Reporter **23**, 1 (1934); Meunier und Rey, C. R. Acad. Sci. **184**, 285 (1927); Rey, J. int. Soc. Leather Trades Chem. **11**, 508 (1927).
7. Speakman und Hirst, Trans. Faraday Soc. **29**, 148 (1933); Speakman und Stott, ebenda **30**, 539 (1934).
8. Vgl. z. B. K. H. Meyer, Melliand Textilber. **6**, 737 (1925); **7**, 605 (1926).
9. E. Elöd und E. Silva, Z. physik. Chem. Abt. A **137**, 141 (1928); Melliand Textilber. **10**, 707 (1929); E. Elöd, Melliand Textilber. **12**, 260 (1931); Trans. Faraday Soc. **29**, 327 (1933); Melliand Textilber. **17**, 67 (1936); E. Elöd und Köhnlein, Collegium **1933**, 754; E. Elöd und Hänsel, Collegium **1933**, 763.
10. Siehe Fußnote 9.
11. E. Elöd und Abbud al Ibrahim, unveröffentlichte Versuche.
11a. Zum folgenden vgl. E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Melliand Textilber. **21**, 385, 617 (1940); **22**, 76 (1941); Kolloid-Z. **93**, 50 (1940); **95**, 81 (1941).
12. Vgl. z. B. H. Glafey, D. Krüger, G. Ulrich, Technologie der Wolle, Band VIII, 3. Teil B von Technologie der Textilfasern, herausgegeben von R. O. Herzog und F. Oberlies (Berlin 1938).
13. J. Barritt und A. T. King, J. Text. Inst. T **17**, 386 (1926); F. H. Bonsma, ebenda **22**, T 305 (1931).
14. A. Schöberl, Angew. Chem. **53**, 227 (1940).
15. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (Berlin 1906).
16. E. Waldschmitz-Leitz, Vorträge aus dem Gebiete der Eiweißchemie (Leipzig 1931).
17. Z. Stary, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **175**, 178 (1928).
18. J. Barritt, A. T. King, J. Text. Inst. **17**, 386 (1926); **20**, 151 (1929). — J. Barritt, C. Rimington, Biochemical J. **25**, 1072 (1931); J. Soc. chem. Ind. **49**, 139 (1930).
19. W. T. Astbury, A. Street, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A **230**, 75 (1932); W. T. Astbury, M. J. Woods, ebenda **232**, 333 (1934); W. T. Astbury, W. A. Sisson, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **150**, 535 (1935).
20. J. Ewles, J. B. Speakman, Nature (London) **122**, 346 (1928).
21. W. T. Astbury, loc. cit. 19.
22. W. Harrison, J. Text. Inst. **28**, P 110 (1937).
23. W. T. Astbury, loc. cit.
24. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Bd. II in K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940).
25. W. T. Astbury, D. M. Wrinch, Nature (London) **139**, 798 (1937).
26. C. Rimington, loc. cit. 18.
27. J. Barritt, A. T. King, loc. cit. 18.
28. W. T. Astbury, loc. cit. 19.
29. J. B. Speakman, J. Text. Inst. **27**, P 231 (1936).
30. F. C. Frank in W. T. Astbury, M. J. Woods, loc. cit. 19.
31. J. B. Speakman, loc. cit. 29.
32. W. Harrison, loc. cit. 22.
33. J. B. Speakman, J. Text. Inst. **28**, P 397 (1937).
34. J. B. Speakman, C. S. Whewell, J. Soc. Dyers Col. **52**, 380 (1936).
35. W. T. Astbury, M. J. Woods, Diskussionsbemerkung zu J. B. Speakman, J. Text. Inst. **27**, P 231 (1936).
36. A. Schöberl, P. Rambacher, Biochem. Z. **306**, 269 (1940).
37. W. T. Astbury, R. Lomax, J. chem. Soc. London **1935**, 846.
38. A. Burgeni, O. Kratky, Z. physik. Chem. Abt. B **4**, 401 (1929); K. N. Meyer, A. J. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941).
39. O. Kratky, S. Kuriyama, Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 363 (1931).
40. R. Brill, Diskussionsbemerkung zum Vortrag O. Kratky vor der Heidelberger Chemischen Gesellschaft, Heidelberg, 13. 6. 1941.
41. W. T. Astbury, loc. cit. 19.
42. H. Fikentscher, H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
43. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).
44. W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936); **87**, 3 (1939).
45. J. B. Speakman, J. Text. Inst. **17**, T 457, 472 (1926).
46. R. Brill, Naturwiss. **29**, 220 (1941).
47. H. Neurath, J. physic. Chem. **44**, 296 (1940).
48. W. T. Astbury, Trans. Faraday Soc. (London) **36**, 871 (1940).
49. E. Elöd, H. Nowotny, H. Zahn, loc. cit., 11a.

Diskussionsbemerkungen:

Richter (Ankara): Als Histologe möchte ich darauf aufmerksam machen, daß in den Zellen des sogenannten „stratum spinosum", aus welchen sich die Keratinspindelzellen der Wollhaare entwickeln, sogenannte „Tonofibrillen", also Spannfasern nachgewiesen werden können. Diese verlaufen selbständig und kontinuierlich durch ganze Zellkomplexe und haben enge Beziehungen zu der funktionellen Beanspruchung des Gewebes. Wenn diese auch in den trockenen, keratinierten Spindelzellen nicht mehr sichtbar sind, so könnte ihr getarntes Vorhandensein doch die Elastizität des ganzen Faserkomplexes stärker beeinflussen, wenn sie z. B. in kontinuierlichen Spiraltouren, welche sich vielleicht noch überkreuzen, die Rinde der Haare durchziehen würden. Bei ihrer Nichtbeachtung würde ihr Leistungsanteil der Anordnung der Moleküle in die Schuhe geschoben werden können. Also auch hier darf gewissermaßen die „embryologische Entwicklung" des Objektes nicht außer acht gelassen werden.

Elöd (Heidelberg): Daß die histologischen Zusammenhänge nicht außer acht gelassen werden dürfen, deckt sich mit unserer Auffassung. Eine einseitige Betonung der Rolle der strukturellen Faktoren ist zweifellos bedenklich. Wie weit aber die erwähnten Spannfasern in Betracht kommen, kann vorerst nicht entschieden werden, insbesondere da nach Woods (3) Filme aus isolierten Spindelzellen die gleichen elastischen Eigenschaften haben wie die Wollfaser selbst.

Schiebold (Leipzig): Die in den sehr interessanten Ausführungen des Herrn Vortragenden behandelte Frage der Feinstruktur der Wolle, insbesondere des α-, β-Keratins und ihres Umwandlungsmechanismus erscheint auch heute trotz zahlreicher wichtiger Arbeiten von Astbury und Mitarbeitern, Speakman, Frank, Wrinch, Pauling-Niemann, Neurath, Elöd, Huggins, Harrison, Wöhlisch u. a. noch nicht geklärt. In Anbetracht der vorhandenen Widersprüche dürfte es zweckmäßig sein, das Problem von möglichst zahlreichen Seiten zu beleuchten. Wenn ich als Außenstehender mir erlaube, zu diesen Fragen Stellung zu nehmen, so glaube ich es damit rechtfertigen zu können, daß sich vom Stand der Kristallographie und Feinbaulehre gewisse Hinweise ergeben, die der weiteren Diskussion förderlich sein dürften.

Es sei hier kurz über das Ergebnis einer Untersuchung berichtet, die im Zusammenhang mit anderweitigen Forschungsarbeiten an natürlichen und synthetischen Eiweißfaserstoffen vorgenommen wurden (1). Die entwickelten Vorstellungen beziehen sich im wesentlichen auf die kristallisierten Anteile, bei denen ein gittermäßiger Aufbau wahrscheinlich ist.

1. Zur Struktur des β-Keratins.

Auf Grund der Arbeiten genannter Forscher kann hier als einigermaßen gesichertes Ergebnis das Vorhandensein langer hauptvalenzmäßig durch Peptidbindungen verknüpfter α-Aminosäureketten in mehr oder minder paralleler Ausrichtung zur Faserachse genannt werden. Die Ketten ordnen sich durch assoziative Kräfte [wahrscheinlich „Wasserstoffbrücken" (2)] zu zweidimensionalen Netzen („Roste" nach Astbury) und die Netze zu Raumgittern (bzw. Mizellen) durch sogenannte „Seitenkettenbindungen" zusammen. (Letztere sollen nach Astbury noch gefaltet sein, entsprechend dem Abstand der variablen Seitenketten.) Weniger gesichert ist die Aufstellung eines Elementarkörpers mit rhombischer Symmetrie und den Dimensionen $a = 9{,}8$ Å, $b = 9{,}2$ Å, $c = 6{,}64$ Å (Faserachse) durch Astbury auf Grund der wenig zalreichen und schlecht vermeßbaren Reflexe im Röntgendiagramm (3). Über die Art, wie die „Roste" und das „Gitter" aufgebaut sind, ist nichts Näheres bekannt; es besteht auch noch keine Klarheit darüber, ob die Zickzackketten eben oder räumlich gebaut sind. Letzteres ist wahrscheinlicher, da sich beim ebenen Modell gewisse Schwierigkeiten ergeben.

Da es nicht möglich ist, auf Grund der Röntgeninterferenzen zwangsläufig zu näheren Vorstellungen über den Gitterbau zu gelangen, so wurde umgekehrt verfahren: nämlich ausgehend von einfachen Grundannahmen mit Hilfe gittertheoretischer Betrachtungen zu Modellen zu gelangen, die als Grundlage für die weitere Diskussion insbesondere an Hand der Röntgenogramme gedacht sind. Geht man aus von der Annahme eines räumlichen Baues der Ketten —, welche notwendigerweise entgegengesetzte Richtung haben müssen zwecks Ausbildung der Wasserstoffbrücken an den einander abwechselnd gegenüberstehenden NO- und CH-Gruppen —, so sind grundsätzlich drei Fälle möglich, falls die Ebene der Zickzackketten a) parallel zur Rostebene, b) senkrecht zur Rostebene, c) schräg zur Rostebene liegt. Die hier im einzelnen nicht wiederzugebende Diskussion zeigt, daß im Falle a) sich die Hauptvalenzketten zu 16 Netzen zusammensetzen lassen, von denen 8 der ebenen rhombischen Symmetriegruppe $C_2{}^{I} = P\,2p$[1]), 4 der Gruppe $C_{2v}{}^{II} = P\,2\,d_2{}^{1}/_{4}$ und weitere 4 der Gruppe $V^{II} = P\,2\,s_1{}^{1}/_{4}$ zugehören (4). Je 2 sind Spiegelbilder bezüglich der Rostebene. Die Modelle unterscheiden sich noch dadurch, daß benachbarte „Wasserstoffbrücken" gekreuzt oder parallel sind. Da aus stereochemischen Gründen das erstere wahrscheinlicher ist, bleiben 4 Netze übrig (je 2 Stereoisomere der Gruppe V^{II} und der Gruppe $C_{2v}{}^{II}$). Diese unterscheiden sich außer der Symmetrie noch dadurch, daß im ersten Falle benachbarte Seitenketten an einer Hauptkette abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind, im zweiten Falle dagegen nur nach oben oder nach unten wegen des Auftretens von Gleitspiegelebenen[2]).

Dabei wurden Netze, welche zentrosymmetrische Anordnung ergeben, wegen des Vorhandenseins optischer Aktivität und Piezoelektrizität bei kristallisierten Amino- und Eiweißkörpern ausgeschlossen. Von den monoklinen Kristallklassen kommen also nur C_2 und C_s, von den rhombischen V und C_{2v} in Betracht. Die abgeleiteten Grundnetze lassen sich in verschiedener Weise zusammensetzen zu Raumgittern. Bei den Netzen mit der Symmetrie C_{2v} sind als Raumgruppen[3]) möglich $C_{2v}{}^{8}$, $C_{2v}{}^{17}$ (001- oder 010-zentriert), $C_{2v}{}^{21}$ (innenzentriert). Diese Anordnungen haben jedoch den Nachteil, daß wegen des polaren Baues der Netze die Seitenketten aufeinanderfolgender Roste sich nicht in Gegenstellung bringen lassen, die zur Ausbildung kürzester Seitenkettenbindungen notwendig ist.[4]) Die entsprechende Diskussion der Netze mit der Symmetriegruppe V^{II} ermöglichst einen Zusammenbau zum Raumgitter im Rahmen der Raumgruppen V^3, V^5 (001- oder 010-zentriert) und V^8 (innenzentriert). Diese Anordnungen sind wahrscheinlicher, da sich die Seitenketten benachbarter Roste in Gegenstellung befinden. In der Fig. 1a ist die Projektion eines Netzes parallel zur a-Achse, in Fig. 1b parallel b, in Fig. 2 die Projektion des Raumgitters im Rahmen der Raumgruppe V^5 mit 010-Zentrierung parallel zur b-Achse wiedergegeben. Diese Figur stellt ein mögliches Schema dar, wobei allerdings auf die Atomlagen im einzelnen nicht näher eingegangen wird.

Im Falle b) ergeben sich 10 Kombinationen der Stellung benachbarter Hauptvalenzketten, die mit der Existenz von „Wasserstoffbrücken" und der Bildung von „Rosten" vereinbar sind. Diese unterscheiden sich wieder dadurch, daß die Wasserstoffbrücken gekreuzt oder parallel sind. Im ersteren Falle bleiben zwei Typen zur Diskussion; beim ersten Typ liegen die Seitenketten abwechselnd nach oben und unten,

---

[1]) Bezeichnung nach Alexander-Hermann (Literaturnote 4), linkes Symbol, rechtes Symbol nach E. Schiebold (4).

[2]) Bei Erniedrigung der Symmetrie kommen die monoklinen Untergruppen $C_{1h}{}^{II}$, $C_{1h}{}^{III}$, $C_2{}^{I}$, $C_2{}^{III}$ in Frage.

[3]) Raumgruppenbezeichnung nach A. Schoenflies.

[4]) Die Netze ließen sich allenfalls zu „Doppelschichten" mit nach außen stehenden Seitenketten oder zu sechsseitigen Zylindern einrollen, die durch die äußeren Seitenketten in dichtester Packung in bestimmter Weise gegeneinander längs verschoben verbunden sind, und deren Achsen hexagonale Netze bilden; möglicherweise trifft dieses Schema bei gewissen globulären Proteinen zu.

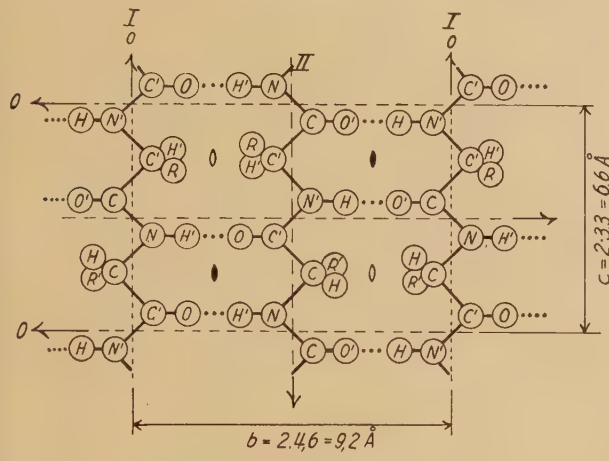


Fig. 1a. Hypothetisches Schema eines Netzes (Rostes) von β-Keratin. Projektion parallel zur *a*-Achse. Symmetrie V^{II}, entsprechend in der Ebene liegenden Schraubenachsen (⤳) und senkrecht dazu stehenden Drehungsachsen (◊). Die unterhalb der Tafelebene liegenden Atome sind mit einem Akzent versehen; die Wasserstoffbrücken punktiert.

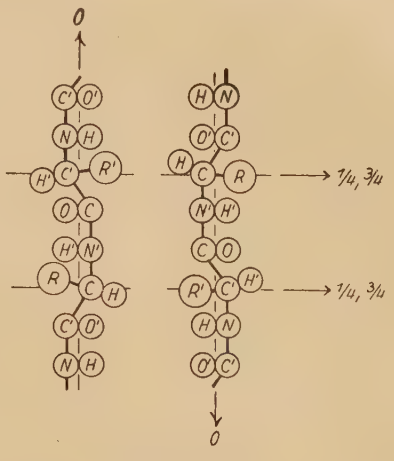


Fig. 1b. Das gleiche Netz wie in Fig. 1a in der Richtung parallel *b* projiziert. Linke Figur entspricht der Kette I, rechte Figur der Kette II im Abstand von 4,6 Å. Drehungsachsen in $^1/_4$b und $^3/_4$b.

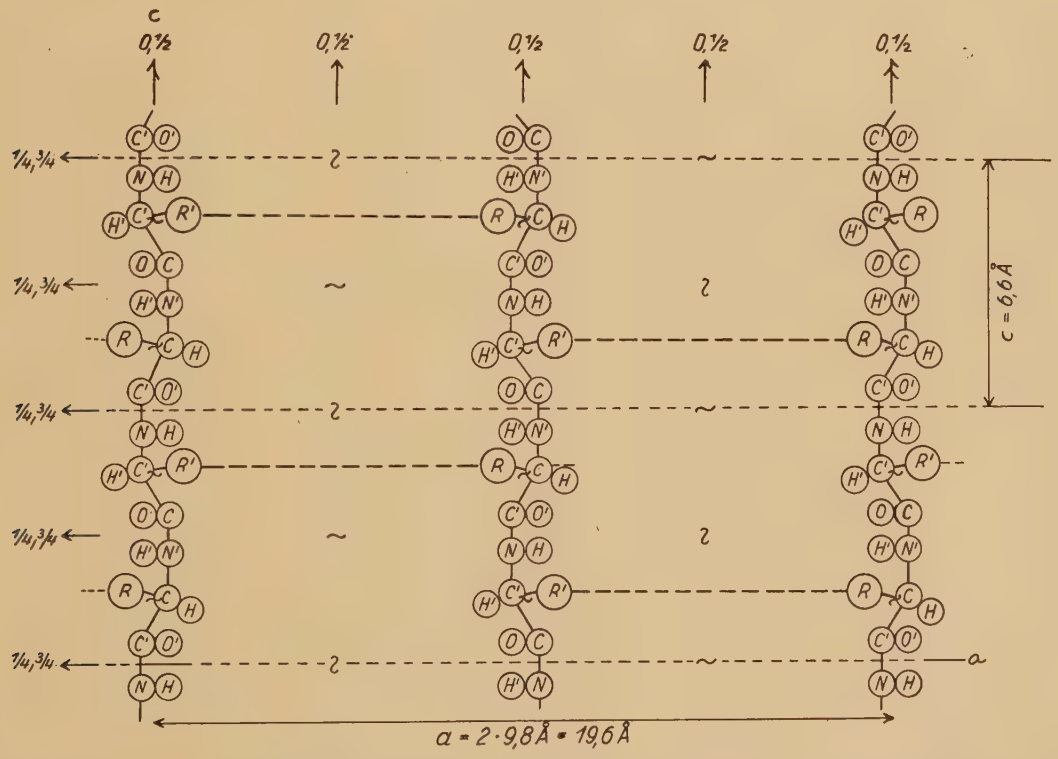


Fig. 2. Hypothetisches Schema einer Struktur von β-Keratin durch Zusammenbau der in Fig. 1 gezeichneten Netze im Rahmen der Raumgruppe V^5. Projektion parallel zur Achse $b = 9{,}2$ Å; nur Schichtebene 0 gezeichnet. (← Drehungsachsen ∥ *a* in $^1/_4$ und $^3/_4$b, ↑ desgleichen ∥ *c* in 0 und $^1/_2$b; ⤳ Schraubenachsen in 0 und $^1/_2$b ∥ *c*; ~ Schraubenachsen ∥ *b*.) Achsen der Elementarzelle: $a = 19{,}6$ Å, $b = 9{,}2$ Å, $c = 6{,}6$ Å; Symmetrie rhombisch-bisphenoidisch. Seitenkettenbindungen gestrichelt zwischen den Atomen *R* und *R'* gezeichnet. (Die *R*-Atome oberhalb, die *R'*-Atome unterhalb der Zeichenebene liegend.)

so daß sich räumliche Gitter aufbauen lassen, beim zweiten Typ dagegen alle auf einer Seite der „Roste", so daß allenfalls Doppelschichten entstehen können, welche ihrerseits durch Seitenkettenbindungen zum Raumgitter vereinigt werden. Die Raumgruppen, welche durch Ineinanderstellung der Roste vom ersten Typus entstehen, sind wiederum V^3, V^5 und V^8 mit rhombisch-bisphenoidischer Kristallklasse.

Auf die Diskussion im Falle c) soll hier nicht eingegangen werden, ebensowenig wie auf die Prüfung der Röntgendiagramme. Es sei bemerkt, daß sie im großen und ganzen damit verträglich sind, wenn man die Verschiedenheit der Seitenketten berücksichtigt. Die Angaben über die Symmetrie beziehen sich auf die höchste Symmetriegruppe, die das Netz bzw. Raumgitter bei der gegebenen Verknüpfung annehmen kann. Infolge von Verzerrung und der Verschiedenheit der Seitenketten und der damit verbundenen Durchbiegung (Faltung) der Roste bzw. größeren Identitätsperioden, wird die Symmetrie entsprechend erniedrigt. Bezüglich der Seitenketten dürften die Verhältnisse denjenigen bei Mischkristallen entsprechen.

2. Zur Struktur des α-Keratins.

Hier besteht noch weniger Übereinstimmung der verschiedenen Ansichten wie beim β-Keratin. Es liegt Grund zur Annahme vor, daß die Ketten gegenüber dem β-Typ gefaltet sind. Während Astbury ursprünglich davon ausging, daß eine „molekulare Gruppe" von 5,15 Å auf 6,64 Å bei der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung gestreckt wird und daß sich die Faltung in der Ebene senkrecht zu den Seitenketten vollzieht, hatte er später bekanntlich diese Vorstellung wieder aufgegeben und ein neues Modell veröffentlicht, bei welchem die Ketten im α-Zustand zu „Pseudodiketopiperazinringen" zusammengefaltet sind, so daß beim Dehnen der Abstand von 5,15 Å übergeht in $3 \cdot 3{,}32 = 9{,}96$ Å (5). Gegen dieses Modell sind von verschiedenen Seiten so gewichtige Gründe sowohl chemischer wie geometrischer Natur erhoben worden, daß Astbury seinen Vorschlag wieder zurückgenommen hat (6). Dieselben Einwände gelten in noch höherem Maße für die von Frank (7) und Speakman (8) vorgeschlagenen Strukturen des „superkontrahierten" Keratins, so daß diese aufgegeben werden müssen. Elöd und Mitarbeiter (9) kommen auf Grund von Versuchen ebenfalls zu einer Ablehnung des Astbury'schen Vorschlags und nehmen an, daß der Zustand des α-Keratins einer „stark geknäuelten" Form von Wellrosten (eventuell nur quasikristallin bzw. mesomorph), entspricht und daß erst bei der Dehnung „Kristallisation" unter Glättung der Roste eintritt, ähnlich wie beim Kautschuk. Das Röntgendiagramm des α-Keratins ist aber mit dieser Annahme nicht recht verträglich, es spricht mehr für eine kristalline Natur der α-Phase, da es ein typisches, wenn auch schlecht definiertes Faserdiagramm ist. Zum mindesten gilt dies für die vom Röntgendiagramm erfaßten Bereiche der Wollfaser.

Es wird daher angenommen, daß das α-Keratin eine kristalline geordnete Phase ist, wenn auch der Ordnungsgrad nicht an denjenigen der β-Struktur heranreicht. Da in diesem Falle keine gestreckten Ketten vorliegen, sind sehr viele Möglichkeiten a priori denkbar, die sich zunächst nicht übersehen lassen. Es wurde versucht, eine α-Struktur aus den oben genannten β-Strukturen durch „Faltung" herzuleiten unter der Voraussetzung, daß 1. die Wasserstoffbrücken bzw. die Roste bei der Faltung bzw. Umwandlung erhalten bleiben (10), 2. die Seitenkettenbindungen angenähert ihre Richtung und Lage bewahren, 3. die Symmetriegruppe sich nicht wesentlich ändert.

An Hand von geeigneten Modellen läßt sich feststellen, daß sich die obengenannten Netze, insbesondere das in Fig. 1a und 1b gezeichnete, so falten lassen, daß sich die Identitätsperiode von 6,64 Å parallel zur Faserachse um 29 Proz. auf 5,15 bzw. 5,05 Å verkleinert, wobei sich in der Rostebene „offene Ringe" ausbilden. Dabei erfahren die Kohlenstoffatome, welche die Ansatzstellen der Seitenketten bilden, eine Umklappung, die zusammen mit der Ringbildung zur Folge hat, daß die im β-Diagramm — vom „Rückgratabstand" $d = 4{,}65$ Å herrührende starke Interferenz im α-Bild ausgelöscht erscheint. Gleichzeitig wird ein neuer Meridianreflex mit $d = 5{,}15$ Å erzeugt, wenn die abwechselnden Seitenketten längs der Hauptvalenzketten verschiedenes Streuvermögen haben (11). Eine Projektion dieser möglichen Struktur des α-Keratins ist in Fig. 3a und 3b und 4 wiedergegeben; sie entspricht in der Lage und den Projektionsrichtungen den Fig. 1a, 1b und 2. Die von den anderen beschriebenen Netzen herrührenden α-Strukturen sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

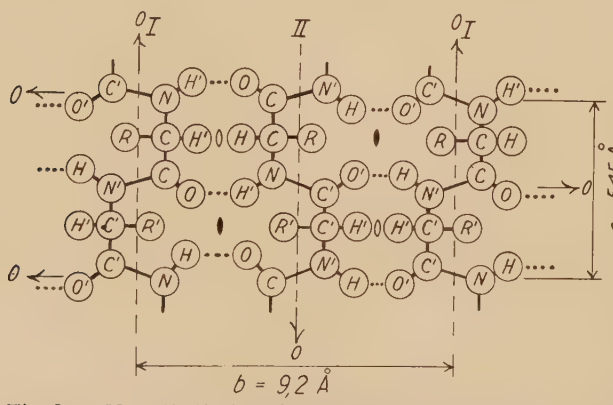


Fig. 3a. Hypothetisches Schema eines Netzes (Rostes) von α-Keratin. Projektion parallel zur α-Achse, Bezeichnung wie in Fig. 1a.

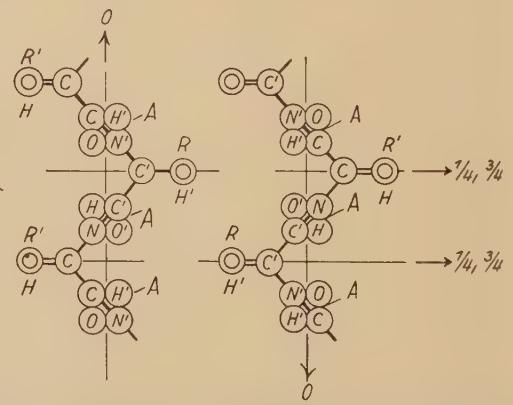


Fig. 3b. Das gleiche Netz wie in Fig. 3a in Richtung $\parallel b$ projiziert. Im übrigen Bezeichnung wie in Fig. 1b.

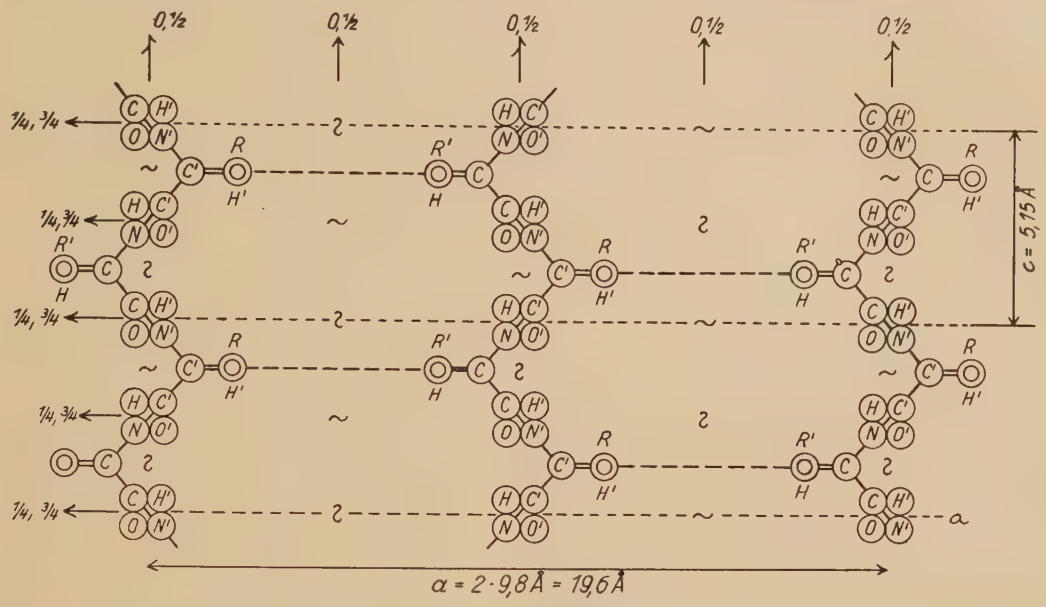


Fig. 4. Hypothetisches Schema einer Struktur von α-Keratin durch Zusammenbau der in Fig. 3 gezeichneten Netze im Rahmen der Raumgruppe V^5. Bezeichnung wie in Fig. 2.

Die Abstände der Seitenketten (in den Figuren mit R bezeichnet) sind so, daß sich in der α-Struktur ebenso wie in der β-Struktur „Zystinbrücken" (12) nur ausbilden können, wenn die Roste noch eine Wellung erhalten, die sie an gewissen Stellen der engsten Einschnürung genügend nahe zusammenbringt. Es steht hierbei die Frage zur Diskussion, ob tatsächlich der „Seitenkettenabstand" $d = 9{,}8$ Å bei der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung erhalten bleibt. Dies schließt Astbury (3) zwar aus dem Auftreten des entsprechenden Reflexes, jedoch muß er selbst zugeben, daß sich dieser Reflex im α-Diagramm über fast 3 Å „Breite" erstreckt, so daß der Abstand zwischen 8,3 und 11,3 Å variieren könnte.

Die hier als möglich hingestellte α-Struktur, welche noch einer weiteren Prüfung bedarf, läßt allerdings nur eine Dehnung von ca. 29 Proz. zu, ähnlich wie es ursprünglich auch von Astbury angenommen wurde. Sie hat aber den Vorteil, daß sie mit den allgemein angenommenen gegenseitigen Atomabständen und Valenzwinkeln vereinbar ist.

Die nähere Betrachtung lehrt indessen, daß durch die „Ringbildung" bei der Faltung an gewissen Stellen des Netzes (in Fig. 3b mit dem Buchstaben A bezeichnet) Valenzrichtungen nahezu parallel zur b-Achse so liegen, daß sie gleichsam als „Scharniere" eine leichtere Faltung der Roste um die Schraubenachsen ermöglichen, als die Zickzackketten in der β-Struktur. Dies erlaubt, das Modell nochmals um die genannten Achsen so zu falten, daß „Wellroste" (vgl. Elöd) entstehen, deren Längsdimensionen (parallel zur Faserachse) nochmals weiter verkürzt sind. In Fig. 5 ist eine Anordnung in der Projektion parallel zur b-Achse dargestellt, welche der größtmöglichsten Annäherung gewisser Seitenketten entspricht und gegenüber der vorbeschriebenen α-Struktur eine nochmalige Verkürzung von ca. 50 Proz. ermöglicht. Beim völligen Strecken dieser α'-Struktur, deren Periode ein Mehrfaches von 5,15 Å beträgt, über den α-Zustand zur β-Struktur kommt eine Dehnung von ca. 95 Proz. heraus. Es sollen dabei indessen die Schwierigkeiten nicht verkannt werden, die sich durch die große Annäherung der Seitenketten ergeben. Man könnte darum kommen, wenn man sich denkt, daß dieser zusätzliche Faltungsmechanismus im wesentlichen an den Stellen der „Roste" vor sich geht, bei denen die in der Figur mit R bezeichneten Atome Wasserstoffatome bzw. Methylgruppen sind, da hierfür der Platz ausreichend ist. Dadurch würde insgesamt die Dehnung geringer sein, und man muß annehmen, daß ein Teil der beobachteten Dehnung auf die Ausrichtung der Ketten bzw. Streckung von Micellen oder Kristallisation noch nicht geordneter Bereiche beruht.

Auch die Erscheinung der Superkontraktion läßt sich durch das Modell bis zu einem gewissen Grade verständlich machen, falls man sie mit der kristallinen Phase in Zusammenhang bringt. Es lassen sich nämlich die in der Fig. 5 gezeichneten Wellroste noch weiter umklappen zu einer ähnlichen Anordnung wie in Fig. 4 (α''-Struktur), bis die an den Stellen R gezeichneten Atome in größtmöglichste Berührung kommen, was gegenüber der α'-Struktur eine nochmalige Kontraktion um etwa 30 Proz. im Grenzfalle ergäbe. Allerdings wird dabei vorausgesetzt, daß ein Teil der Seitenkettenbindungen gelöst ist, wie es nach den Versuchen von Astbury und Speakman wahrscheinlich gemacht wurde. Um eine zu große Dichtezunahme dabei zu vermeiden, ist anzunehmen, daß der „Seitenkettenabstand" dabei zunimmt[5]).

[5]) Zum Vergleich sei bemerkt, daß hiernach 4 Aminosäurereste parallel zur Faserachse im β-Keratin 13,2 Å, im α-Keratin 10,3 Å; im α'-Keratin 6,85 Å; im α''-Keratin 5,25 Å Länge benötigen, ohne daß ein Zerfall der „Roste" in Einzelketten erforderlich wird.

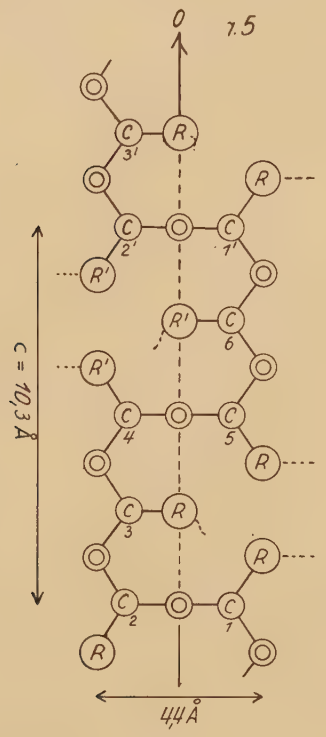


Fig. 5. Hypothetisches Schema eines Wellrostes von α'-Keratin mit größtmöglicher Annäherung von *R*-Resten unter teilweiser Lösung von Seitenketten (*R*, *R'*). Das Netz läßt eine Dehnung von ca. 100 Proz. beim Entfalten zum gestreckten β-Rost zu. [Hintereinanderliegende CONH-Gruppen (Scharniere) durch Doppelkreise bezeichnet.]

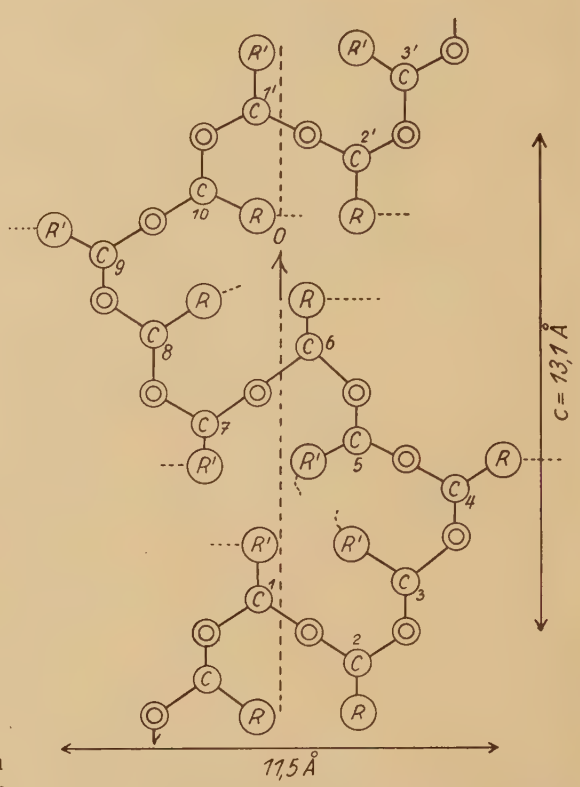


Fig. 6. Hypothetisches Schema eines Wellrostes von α''-Keratin im superkontrahierten Zustande bei größtmöglicher Annäherung von Seitenkettenatomen (*R*, *R'*). (Bezeichnung wie in Fig. 5.)

Ich stelle die vorstehenden Überlegungen, welche an sich an bekannte Vorstellungen anknüpfen, sie aber in einer neuartigen Weise mit Hilfe der Gittertheorie präzisieren und durch Modelle erläutern, zur Diskussion, indem ich auf eine demnächst erscheinende ausführliche Veröffentlichung verweisen möchte.

Literatur.

1. Herrn E. Franz, Vorstand des Forschungsinstituts des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H., ist Verfasser für wertvolle Anregungen und Versuchsmaterial zu Dank verpflichtet.
2. Vgl. Trans. Faraday Soc. **36**, 871 (1940), Allgemeine Diskussion, insbesondere Artikel W. T. Astbury; L. Pauling und C. Niemann, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1860 (1939); R. Brill, Naturwiss. **29**, 220, 244 (1941).
3. W. T. Astbury und A. Street, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **230**, 75 (1932); W. T. Astbury und Woods, ebenda **232**, 333 (1933).
4. Über die 80 ebenen Symmetriegruppen (Netzgruppen) vgl. E. Alexander und K. Herrmann, Z. Kristallogr. **70**, 328 (1929); E. Schiebold, Fortschr. Min., Krist. u. Petr. **16**, 39 (1931).
5. Vgl. Astbury, a. a. O.
6. W. T. Astbury, Trans. Faraday Soc. **36**, 871 (1940).
7. F. C. Frank bei W. T. Astbury und M. J. Woods, a. a. O.
8. J. B. Speakman und M. C. Hirst, Trans. Faraday Soc. **29**, 148 (1933).
9. E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Kolloid-Z. **93**, 50ff. (1940).
10. Diese Annahme wurde in Anbetracht der relativ hohen Molkohäsion der ($CONH_n$)-Gruppe von ca. 10,6 kcal [vgl. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940)] und den Angaben bei Astbury und Lomax, J. chem. Soc. **1935**, 846, über die Beständigkeit des Rückgratabstandes gemacht.
11. In den Figuren ist auf die Verschiedenheit der Seitenketten zunächst keine Rücksicht genommen.
12. Z. Stary, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **175**, 178 (1928); Speakman und Hirst, a. a. O.; vgl. dagegen Elöd und Mitarbeiter, a. a. O.

Elöd (z. Z. Heidelberg), Schlußwort: Der Herr Diskussionsredner hat sich der verdienstvollen Aufgabe unterzogen, auf Grund gittertheoretischer Betrachtungen eine eingehende Systematisierung der Strukturmöglichkeiten für die verschiedenen Keratin-

modifikationen zu geben. Wenn man dabei auch in einigen Punkten zu einer ähnlichen Auffassung gelangt, so bestehen doch grundsätzliche Unterschiede, welche u. a. ihren Grund darin zu haben scheinen, daß die mizellaren und geordneten Anteile ganz in den Vordergrund der Betrachtungsweise gestellt werden, während wir es unternommen haben, auch die Struktur der in der Wolle sicher überwiegenden ungeordneten Bereiche zu berücksichtigen. Man vergleiche z. B. die allerdings nicht ohne Einschränkung ausgesprochene Auffassung vom α-Keratin als einer kristallinen Phase mit der von uns vertretenen Ansicht vom α-Keratin als einer Mesophase.

Unsere Arbeiten sind noch voll im Gange. Man wird die weitere Entwicklung derselben abwarten müssen, bevor von unserer Seite eine ausführliche Stellungnahme zu den sehr interessanten Punkten der Diskussion erfolgen kann.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die übermolekulare Struktur der Zellulose.

Von O. Kratky (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 7. August 1941)

Aus Untersuchungen gemeinsam mit B. Baule, A. Sekora und R. Treer.

Der Dispergierungszustand der Zellulose in Xanthogenatlösungen.

Wir wollen unsere Studien von vornherein auf die wiedergefällte Zellulose beschränken, eine Substanz, die uns in der Technik als Kunstseide, Zellwolle und Zellulosefolie entgegentritt. Ein Weg, vom übermolekularen Aufbau dieser Produkte etwas zu erfahren, besteht darin, daß man den Fällungsvorgang bei Beachtung charakteristischer Eigenschaften der in Lösung befindlichen Teilchen studiert. Wir gewinnen so eine Vorstellung vom Bauprinzip der übermolekularen Struktur, die wir dann durch Untersuchungen am wiedergefällten Produkt selbst prüfen und verfeinern.

Bei Besprechung des Fällungsvorganges haben wir vor allem zur Frage Stellung zu nehmen, welchen Dispersitätsgrad die Zellulose in der hauptsächlich in Betracht kommenden Lösung, der technischen Viskose, zeigt. Nach Staudinger[1]) hat man in einer verdünnten Viskose, d. h. alkalischen Zellulose-Xanthogenat-Lösung, Einzelmoleküle anzunehmen, während bei höheren Konzentrationen lose Assoziate vorliegen könnten. Eine ähnliche Auffassung vertritt Bredée[2]) in einer zusammenfassenden Studie, in der er u. a. von den röntgenographischen Versuchen Centola's[3]) Gebrauch macht. Im Gegensatz zu diesen Vorstellungen nimmt Lieser[4]) an, daß die in der nativen Faser vorgebildeten Bündel von Fadenmolekülen, die Mizellen, ohne Zerfall in Lösung gehen und die kinetischen Einheiten bilden. Schramek[5]) glaubt auch an übermolekulare Teilchen, kommt aber zur Vorstellung, daß die gelösten Mizellen an den Enden sehr stark ausgefranst sind, also über einen mehr oder weniger richtig kristallisierten Kern beweglicher Fadenmoleküle herausschauen.

Selbst wir haben auch einen, allerdings noch nicht abgeschlossenen Beitrag zum Xanthogenatproblem geliefert, wobei wir an die bereits erwähnten Versuche von Centola[3]), Schramek[5]) sowie von Heß und Trogus[6]) anschließen konnten. Vor allem wurde der Xanthogenierungsvorgang selbst, also die Bildung des festen Zellulose-Xanthogenats bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkali-Zellulose, gleichzeitig chemisch-analytisch und röntgenographisch verfolgt. Ein Fortschritt methodischer Art gegenüber den erwähnten älteren Versuchen bestand wohl darin, daß die Röntgendiagramme auf einen absoluten Intensitätsvergleich abgestellt waren —, d. h. gleiche Substanzmengen im Strahl, gleiche Präparatdimensionen, Berücksichtigung bzw. weitgehender Ausschluß der Absorption durch Verwendung harter Strahlung, exakt gleiche Belichtungsbedingungen — so daß die Intensität des Röntgenbildes ein unmittelbares Maß für die Menge des sich röntgenographisch kristallin ver-

---

[1]) H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156**, 261 (1940); H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938); H. Staudinger und F. Reinecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938); H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2514 (1937).

[2]) Bredée, Kolloid-Z. **94**, 81 (1941); vgl. auch die Erwiderungen: W. Schramek, Kolloid-Z. **94**, 93 (1941) und Th. Lieser, Kolloid-Z. **94**, 96 (1941).

[3]) G. Centola, Atti X. Congr. intern. Chim., Roma **4**, 117, 129, 138, 722, 728 (1938).

[4]) Th. Lieser, Cellulosechem. **18**, 73 (1940); Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Papierfabrikant **36**, 272 (1938).

[5]) W. Schramek, Papierfabrikant **36**, 226 (1938) W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935).

[6]) K. Heß und C. Trogus, Cellulosechem. **13**, 1 (1932).

haltenden Anteils darstellt. Es ergab sich auf diesem Wege, daß bei fortschreitender Xanthogenierung das Alkali-Zellulose-Diagramm schwächer wird, ohne zunächst wesentlich an Schärfe einzubüßen. Erst bei mittleren Xanthogenierungsgraden, d. h. in der Gegend von 40—50[7]), kann man eine zunehmende Verbreiterung der Interferenzen und den allmählichen Übergang in ein amorphes Diagramm feststellen. In der Technik bricht man nun die Xanthogenierung in einem Stadium ab, wo noch ein mittelmäßig scharfes Diagramm vorliegt, und es fragt sich, ob die noch vorhandenen Alkali-Zellulose-Mizellen bei der nun erfolgenden Dispergierung in Natronlauge als solche in Lösung gehen oder dabei weitergehend zerteilt werden. Wir konnten nun zeigen, daß eine 30proz. Lösung des Xanthogenats in Natronlauge noch schwache, aber verhältnismäßig scharfe Alkali-Zellulose-Interferenzen gibt, während in einer 20proz. Lösung die Interferenzen bereits sicher verschwunden sind. Die Abwesenheit von Kristallinterferenzen in der Viskose beweist zumindest, daß keine streng gittermäßig geordneten Bereiche mehr vorhanden sind. Wir kommen so zum Schluß, daß die Lösung entweder Einzelmoleküle oder unregelmäßige Assoziate aus wenigen Molekülen oder sehr stark gestörte und gefranste Mizellen im Sinne von Schramek enthält.

Die Bildung eines mizellaren Netzes bei der Fällung.

Wir überschauen nun die Vorgänge bei der Fällung besonders gut, wenn wir zwei Eigenschaften der Fadenmoleküle in den Vordergrund stellen: ihre innere Beweglichkeit und ihre Kristallisationstendenz.

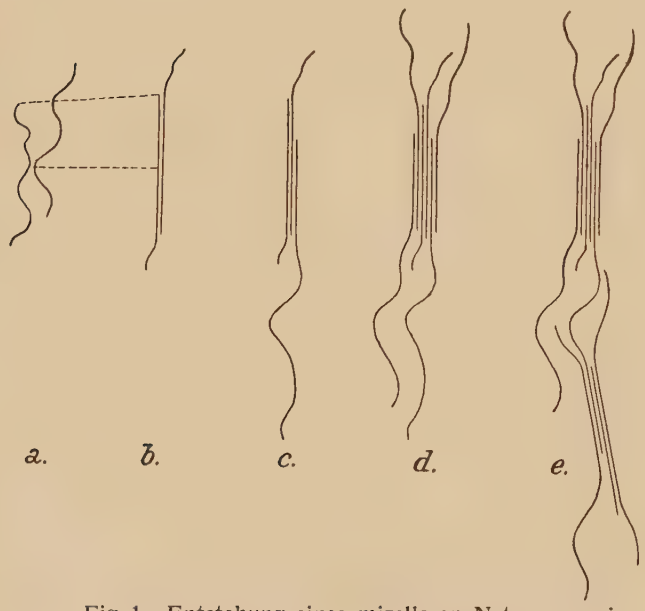


Fig. 1. Entstehung eines mizellaren Netzes aus einzelnen beweglichen Fadenmolekülen.

Die innere Beweglichkeit eines Fadenmoleküls ist eine Folge der freien Drehbarkeit um einfache Valenzen. Im speziellen Fall der Zellulosekette sind es Rotationen um die Valenzen der die Glukosereste verbindenden Brückensauerstoffe, welche zu einer Beweglichkeit und damit zu einer Verknäuelung des Moleküls führen können. Auch wenn eine weitgehende Behinderung der freien Drehbarkeit zufolge der Nebenvalenzkräfte zwischen aufeinanderfolgenden Glukoseresten vorliegen sollte, so wird man bei genügend langen Fadenmolekülen doch eine von der Geraden sehr weit abweichende Form finden, weil sich die gegenseitigen kleinen Verdrehungen addieren[8]).

Wenn sich zwei derartige Moleküle bzw. die Fransen zweier Mizellen in Lösung berühren, so wird, solange wir es mit xanthogenierten Molekülen zu tun haben, keinerlei Bindung zustande kommen, denn sonst wäre ja die Lösung nicht stabil. Fügen wir aber Säure zu, d. h. verwandeln wir das Zellulosexanthogenat wieder in die Zellulose selbst, so macht sich bei Berührung die zweite der hervorgehobenen Eigenschaften bemerkbar, nämlich die Kristallisationstendenz. Legen wir den Betrachtungen einmal die Vorstellung von gelösten Einzelmolekülen zugrunde und machen wir uns klar, was für ein Gebilde zustande kommen muß, wenn man bewegliche, verschieden lange Fadenmoleküle aufeinander häuft und dabei die Fähigkeit des Einschnappens in ein Kristallgitter voraussetzt. Wie Fig. 1a bis 1d veranschaulicht, wird zunächst eine „Fransen-Mizelle" entstehen, ein kristallgittermäßig geordneter Bereich, über welchen Fadenmoleküle herausragen. Diese können sich, wie Fig. 1e zeigt, am Aufbau benachbarter kristalliner Bereiche beteiligen, so daß schließlich kristalline Bereiche und amorphe abwechseln, wobei eine Verhängung durch gemeinsame Fadenmoleküle besteht. Die langkettige Natur, die Beweglichkeit der Moleküle, die Statistik der Zusammenlagerung und das Kristallisationsvermögen haben

[7]) Als Xanthogenierungsgrad bezeichnet man die Anzahl Mole Schwefelkohlenstoff pro 100 Glukosereste. Bei sehr weitgehender Xanthogenierung kommt man auf Werte bis knapp über 100, d. h. pro Glukoserest wurde dann ungefähr ein Molekül Schwefelkohlenstoff aufgenommen.

[8]) Die angedeutete Vorstellung entspricht der Auffassung, welche im Rahmen der Theorien über die Hochelastizität entwickelt wurden (K. H. Meyer, H. Mark, W. Kuhn, H. Wöhlisch u. a.).

also diese neuartige Aggregatform zustande gebracht.

Man erkennt leicht, daß man zu einer im Prinzip gleichen Vorstellung vom übermolekularen Aufbau der wiedergefällten Zellulose kommt, wenn man annimmt, daß schon in Lösung gefranste Mizellen vorgebildet sind.

Ganz ähnliche Vorstellungen wurden zuerst für die native Zellulose von einer Reihe von Forschern entwickelt (Frey-Wyssling, Freudenberg, Mark, Thiessen, Sauter u.a.); beinahe zwangsläufig ergeben sie sich aber, wie wir zu zeigen suchten, bei den wiedergefällten Produkten.

Das Studium der Deformationsvorgänge.

Zur Prüfung der gewonnenen Vorstellung hat sich die folgende Methode als sehr geeignet erwiesen. Wenn man einen wiedergefällten Zellulosefaden, der noch eine gleichmäßige Richtungsverteilung aller Mizellen zeigt, verstreckt, so drehen sich diese langgestreckten Teilchen in die Dehnungsrichtung hinein und sind schließlich, falls der Faden nicht früher reißt, mehr oder weniger parallel gelagert. Man darf nun hoffen, aus einem quantitativen Studium des Ordnungsvorganges Aufschlüsse über das Bauprinzip des mizellaren Systems zu erhalten und damit zu einer Prüfung und Verfeinerung der beim Studium des Fällungsvorganges entwickelten Vorstellungen zu gelangen.

Wir wollen nun eine Theorie des Ordnungsvorganges in aller Kürze skizzieren. Denken wir uns die als langgestreckte Stäbchen approximierten Mizellen in ihre Umgebung eingebettet und sehen wir zunächst von ihrer Verhängung durch die amorphen Zwischenbereiche ab. Nun nehmen wir eine gleichmäßige, mathematisch ausgedrückt eine affine Verzerrung des Raumes vor. Man überblickt leicht, was dabei mit den langgestreckten und starren Mizellen geschehen muß, wenn man einen Quader aus der Umgebung eines Stäbchens derart herausgreift, daß dieses die Diagonale des Quaders bildet. Bei einer affinen Deformation gehen alle Geraden des Ausgangsquaders in ganz bestimmte Geraden des deformierten Quaders über. Aus der alten Diagonale 1 (Fig. 2) wird die neue Diagonale 1'. Wenn nun die auf der Diagonale sitzenden Mizellen dehnbar wären, würden sie diesen Übergang mitmachen, d. h. von Richtung und Länge der alten Diagonale in Richtung und Länge der neuen Diagonale übergehen. Ihre Starrheit verhindert sie nun zwar, die Länge der neuen Diagonale anzunehmen, man kann aber beweisen,

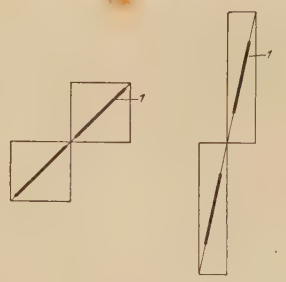


Fig. 2. Bei affiner Verzerrung des Raumes kommt es schließlich zu einer Entfernung hintereinanderliegender Stäbchen.

daß sie durch die gleichmäßige Verzerrung ihrer Umgebung in die Richtung derselben hineingedreht werden. Nun kann man leicht verstehen, daß eine derartige Betrachtung leicht voraussehen läßt, wie sich jede einzelne Mizelle bewegt. Wenn man von einem Objekt ausgeht, in welchem alle Mizellrichtungen gleich häufig vorkommen, so ergibt die Theorie:

$$J_\alpha = J_0 \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha]^{\frac{3}{2}}}. \qquad (1)$$

Darin bedeutet J_0 die für alle Richtungen gleiche Häufigkeit einer Mizellrichtung vor der Dehnung, J_α die Häufigkeit einer Mizellrichtung nach der Dehnung, die mit der Dehnungsrichtung den Winkel α einschließt, v den Dehnungsgrad, d. h. das Verhältnis von Endlänge zur Ausgangslänge. Wie die Diskussion der Formel zeigt, beinhaltet sie tatsächlich eine mit fortschreitender Dehnung immer weitergehende Parallellagerung der Mizellen.

Fig. 3 bringt einer Untersuchung von Hermans, Kratky und Treer entnommene Röntgendiagramme von Hydratzellulosefäden[9]), die in lufttrockenem Zustand fortschreitend gedehnt worden waren. Wie man am Kürzerwerden der Sicheln erkennt, wird tatsächlich die Orientierung mit fortschreitender Dehnung immer besser, in qualitativer Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie. Nicht aus der Theorie erklärbar ist aber die Tatsache, daß die innerste Interferenz A_0 durchweg eine kleinere Streuung um die Mittellage zeigt, als die nächste Interferenz A_3. Man kann nun plausibel machen, daß dieser Effekt dann zu erwarten ist, wenn die

[9]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941). Das Ausgangsmaterial für die Dehnungsversuche waren isotrope Hydratzellulosefäden, die nach einem von P. H. Hermans und A. J. de Leeuw [Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937)] angegebenen Verfahren hergestellt wurden.

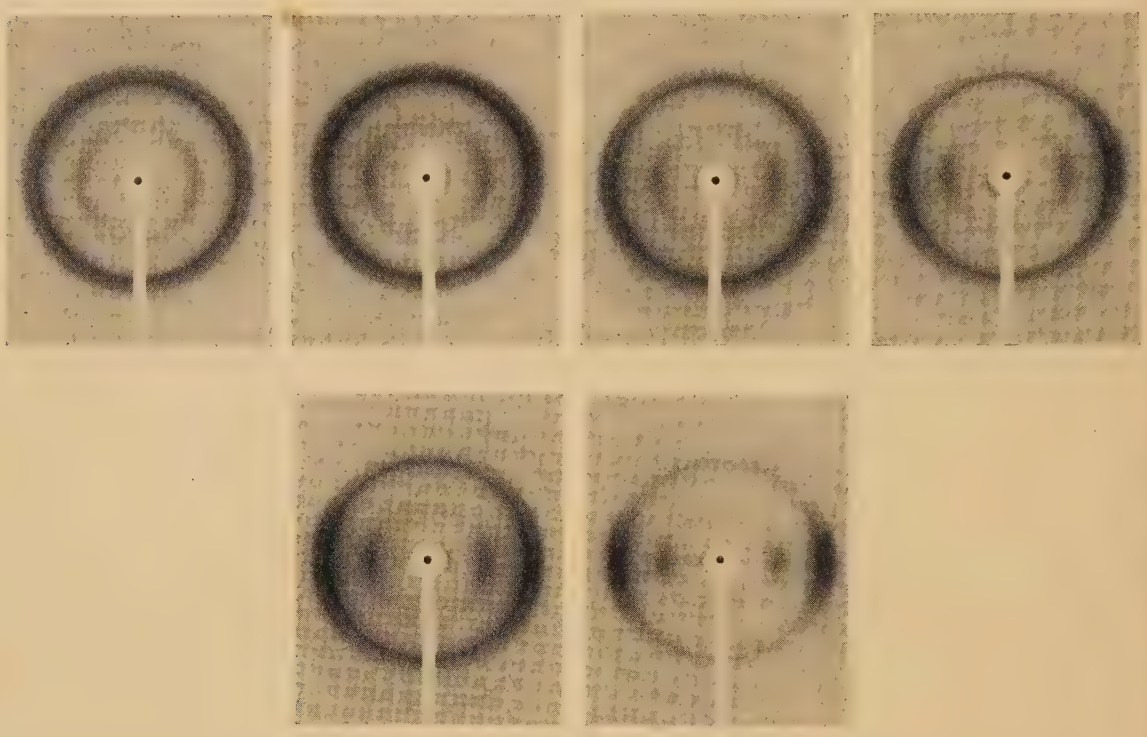


Fig. 3. Röntgendiagramme von im lufttrockenen Zustand fortschreitend gedehnten Hermans'schen Hydratzellulosefäden (nach Hermans, Kratky und Treer).

Mizellen keine langgestreckten Stäbchen, sondern langgestreckte Blättchen darstellen, wobei, wie dies Fig. 4 anschaulich macht, A_0 der Blättchenebene entspricht und A_3 annähernd senkrecht auf dieser und parallel zur Längsrichtung

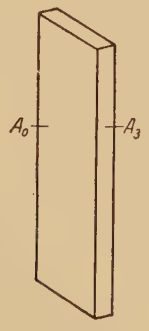


Fig. 4. Die kristallinen Bereiche — Mizellen — haben Blättchengestalt. A_0 bildet die Blättchenebene, A_3 steht annähernd senkrecht auf dieser und der Längsrichtung.

verläuft, also die „Seitenebene" des Blättchens darstellt. Nun ist tatsächlich schon seit langem bekannt[10]), daß die Mizellen der Hydratzellulose ausgeprägt blättchenförmig sind und die aufgeführte Zuordnung von A_0 und A_3 zur Blättchenebene und Seitenebene tatsächlich weitgehend zutrifft.

Man wird nun den Wunsch haben, die Theorie der affinen Deformation unter der Annahme blättchenförmiger Mizellen zu entwickeln. Wir verweisen diesbezüglich auf eine vorangegangene Untersuchung[11]), und bringen nur einige wichtige Ergebnisse.

Der Orientierungsverlauf der Blättchenebene bei fortschreitender Dehnung wird durch die Beziehung wiedergegeben

$$F(\alpha) = \frac{v^{\frac{3}{2}}}{[1 + (v^3 - 1)\cos^2\alpha]^{\frac{3}{2}}}. \qquad (2)$$

Darin bedeutet $F(\alpha)$ die Dichte der Repräsentationspunkte auf der Lagenkugel im Polabstand, α und v wieder den Dehnungsgrad. Die Verteilung der Seitenebene ist nicht durch einen geschlossenen Ausdruck darstellbar. Wir begnügen uns damit, in Fig. 5 für einzelne Dehnungsgrade

[10]) A. Burgeni und O. Kratky, Z. physik. Chem. Abt. B 4, 401 (1929); vgl. auch O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 129 (1937).

[11]) B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. Abt. B (im Druck).

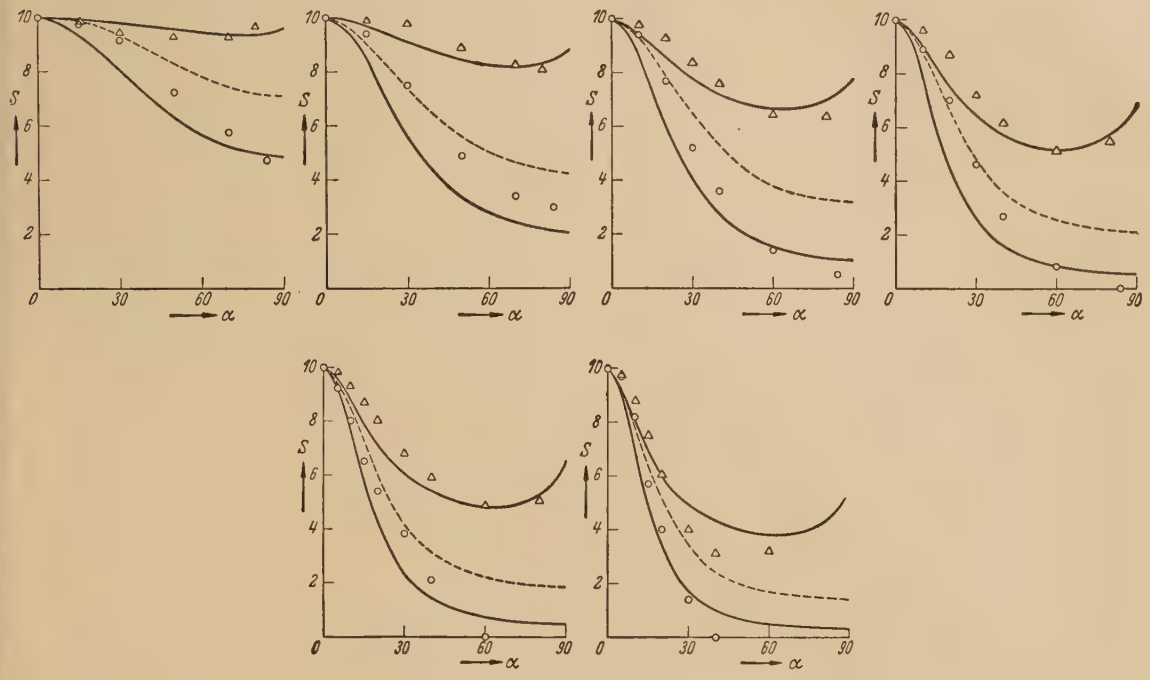


Fig. 5. Intensitätsverlauf von A_0 und A_3 für die in Fig. 3 dargestellten Diagramme. Die Punkte sind durch photometrische Vermessung ermittelt. Die mit ⊙ bezeichneten beziehen sich auf A_0, die mit △ bezeichneten auf A_3. Die Kurven entsprechen der Theorie.

den theoretisch zu erwartenden Schwärzungsverlauf längs der Interferenz A_3 graphisch wiederzugeben.

Nun soll die Prüfung der Theorie an den in Fig. 3 dargestellten Diagrammen vorgenommen werden. Fig. 5 zeigt den durch Photometrierung festgestellten Schwärzungsverlauf längs der Interferenzen A_0 und A_3 und vergleicht ihn mit der Theorie. Die Übereinstimmung kann als durchaus befriedigend gelten. Die Deformationstheorie, welche mit der Annahme langgestreckter blättchenförmiger Mizellen und einer affinen Verzerrung des umgebenden Mediums arbeitet, kann mithin das Verhalten lufttrocken gedehnter Hydratzellulosefäden decken und im speziellen auch den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 annähernd quantitativ wiedergeben.

Wie aus dem Studium der Quellungsanisotropie sowie aus polarisationsoptischen Messungen von Hermans und Platzek[12]) hervorgeht, wird bei bestimmter Dehnung eine um so bessere Orientierung erzielt, je höher der Quellungsgrad ist, bei dem die Dehnung durchgeführt wird. Um die Richtigkeit dieser Feststellung auch röntgenographisch zu prüfen, wurde in einer gemeinsam mit Hermans durchgeführten Untersuchung der Ordnungsverlauf bei der Dehnung in verschiedenen Quellungszuständen bestimmt, und zwar den folgenden:

1. lufttrocken,
2. nach Lufttrocknung wieder gequollen (Quellungsgrad q = etwa 2),
3. frisch aus Xanthogenat regeneriert, also noch nie vollständig entquollen (q = etwa 6),
4. frische Xanthogenatfäden (q = etwa 12).

Bei der Dehnung gemäß 1. und 4. wurde nur im trockenen Zustand das Röntgenbild aufgenommen, bei 2. und 3. sowohl im gequollenen Zustand unmittelbar nach der Dehnung als auch nach anschließender Trocknung. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen[9]).

Einen Überblick des gesamten Materials erhalten wir, indem wir, unter Verzicht auf die Wiedergabe des Intensitätsverlaufes längs A_0 und A_3, für alle Diagramme gegen den Dehnungsgrad v lediglich jenen vom Maximum gerechneten

[12]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939); **88**, 172 (1939); **89**, 344, 349 (1939); Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 260 (1939).

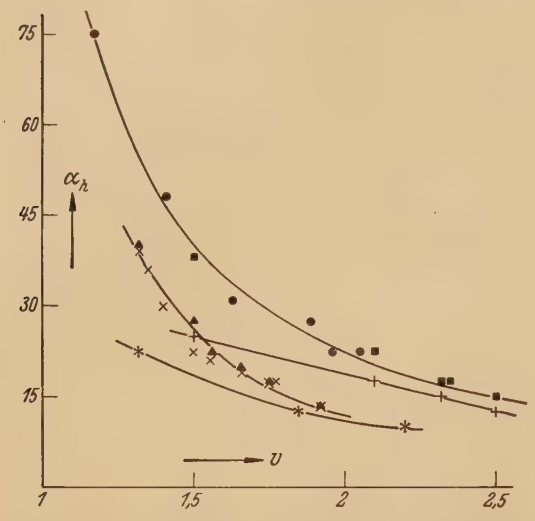


Fig. 6. Zusammenhang zwischen dem Dehnungsgrad v und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Zusammengehörige Punkte sind durch je eine Kurve verbunden. Die Zeichen bedeuten: ● trocken gedehnt, ■ im wiedergequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, + im wiedergequollenen Zustand gedehnt, eingespannt getrocknet, ▲ im frisch gequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, × im frisch gequollenen Zustand gedehnt, ohne Spannung getrocknet, ✱ als Xanthogenat gedehnt, ohne Spannung verwandelt und getrocknet.

Winkel α_h auftragen, bei welchem die Intensität von A_0 auf die Hälfte ihres Höchstwertes abgesunken ist (Fig. 6). Die zu einer Serie gehörigen Punkte wurden jeweils durch eine Gerade verbunden. Tabelle I bringt alle interessierenden Versuchsdaten. (Die Bedeutung von v_a wird weiter unten besprochen).

Beim ersten Anblick der Figur hat man wohl nicht den Eindruck einer vernünftigen durchgehenden Gesetzmäßigkeit. Es läßt sich aber immerhin erkennen, daß im großen und ganzen bei einem bestimmten Dehnungsgrad eine um so bessere Orientierung erreicht wird, je höher der Quellungsgrad bei der Dehnung war — ganz wie nach den Untersuchungen von Hermans und Platzek zu erwarten stand.

Wir wollen nun sehen, ob sich dieser Effekt auch aus der Theorie der affinen Verzerrung ableiten läßt. Dazu haben wir uns klar zu machen, daß in den Fällen, wo durch die Dehnung selbst eine Entquellung, ein Ausquetschen von Wasser erfolgt (End-q kleiner als Anfangs-q in Tabelle I), auch dieser Vorgang zur Orientierung beiträgt. Ein aus dem ungedehnten Faden herausgeschnittener Quader habe die Länge l_1. Würde die Streckung zu einem Quader von der Länge l_2

Tabelle I.

v	Anfangs-q	End-q	α_h	v_a
Serie I, lufttrocken gedehnt				
1,17	1	1	75	gleich v
1,41			48	
1,63			31	
1,89			27,5	
1,96			22,5	
2,05			22,5	
Serie II, wiedergequollen gedehnt, naß aufgenommen				
1,50	2,16	2,16	38	gleich v
2,10			22,5	
2,32			17,5	
2,35			17,5	
2,50			15	
Serie II, wiedergequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen				
1,50	2,16	2,16	25	1,94
2,10			17,5	2,72
2,32			15	3,00
2,50			12,5	3,24
Serie III, frisch gequollen gedehnt, naß aufgenommen				
1,32	5,8	4,6	40	1,42
1,50	5,8	4,1	27,5	1,68
1,56	6,1	4,2	22,5	1,77
1,66	6,1	4,0	20	1,91
1,75	5,8	3,2	17,5	2,14
1,92	5,8	2,7	13,5	2,50
Serie III, frisch gequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen				
1,32	5,8	4,6	39	1,98
1,35	6,1	5,6	36	2,10
1,40	5,9	—	30	2,18
1,50	5,8	4,1	22,5	2,40
1,56	6,1	4,2	21	2,52
1,66	6,1	4,0	19	2,70
1,75	5,8	3,2	17,5	2,86
1,77	5,9	—	17,5	2,97
1,92	5,8	2,7	13,5	3,14
Serie IV, als Xanthogenat gedehnt				
1,32	10,5	—	22,5	1,95
1,85		—	12,5	2,62
2,20		—	10	2,92

bei konstantem Volumen erfolgen, so wäre der in die Beziehung (2) zur Berechnung zur Orientierung einzusetzende Dehnungsgrad gegeben durch $v = l_2/l_1$. Wenn nun tatsächlich bei der Dehnung auf l_2 eine Volumsverminderung erfolgt, also ein dünnerer Quader derselben Länge zustande kommt, so sehen wir ein, daß gegenüber der volumenkonstanten Dehnung eine zusätzliche zeitliche Zusammendrückung stattgefunden hat, die auch eine zusätzliche Orientierungsverbesserung bewirkt. Wie sich dann zeigen läßt, wird der Orientierungseffekt quantitativ erfaßt, wenn man

als Dehnungsmaß nicht die Größe v, sondern eine als Äquivalenzdehnungsgrad benannte Größe v_a benützt, die durch die folgende Beziehung gegeben ist:

$$v_a = v\sqrt{\frac{q_a}{q_e}},$$

wobei q_a den Quellungsgrad am Anfang , q_e den Quellungsgrad in jenem Zustand bedeutet, dessen Ordnung untersucht werden soll, also den Quellungsgrad bei Herstellung der Röntgenaufnahme.

Wir werden in diesem Sinne zur übersichtlichen Betrachtung die α_h-Werte aller Versuche gegen v_a auftragen. Fig. 7 zeigt das Ergebnis.

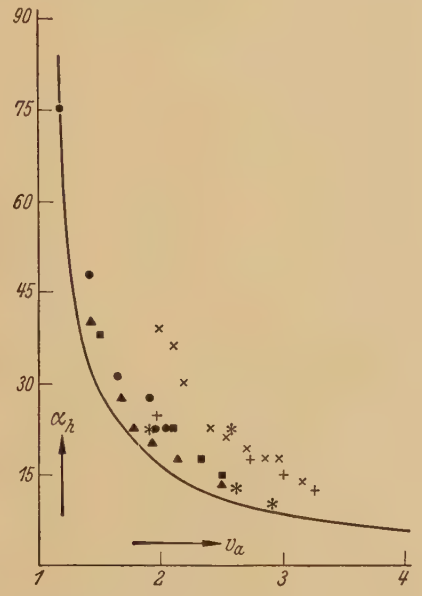


Fig. 7. Zusammenhang zwischen dem Äquivalenz-Dehnungsgrad v_a und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Die gezeichnete Kurve entspricht der Theorie. Die Zeichen für die Meßpunkte haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 6.

Man erkennt, daß die Versuche, bei welchen nach der Dehnung, ohne zwischengeschaltete Trocknung, das Röntgenbild aufgenommen wurde, sich ziemlich gut der aus der Theorie der affinen Verzerrung folgenden theoretischen Kurve anschließen.

Die Punkte, welche Versuchen entsprechen, wo vor der Röntgenaufnahme getrocknet wurde, liegen jedoch von der theoretischen Kurve im allgemeinen wesentlich weiter entfernt. Wir wollen auf diese Tatsache, die auch verständlich gemacht werden kann, nicht näher eingehen, sondern uns mit der Feststellung begnügen, daß unsere Theorie in der vorliegenden Form zunächst nur für den Dehnungsvorgang selbst und die dabei stattfindenden Vorgänge zutrifft.

Die Vereinigung der Netzvorstellung und der Theorie der affinen Verzerrung.

In unserer Theorie der affinen Verzerrung haben wir bewußt die Tatsache vernachlässigt, daß aufeinanderfolgende Mizellen im allgemeinen durch amorphe Zwischenbereiche verhängt sind. Wir haben uns nun nachträglich die Frage vorzulegen, was geschieht, wenn wir die festgestellte affine Verzerrung dem ja wirklich vorliegenden Netz aufzwingen. Fig. 2 läßt die wichtigste Folge erkennen. Es ist dort — der Einfachheit halber für den zweidimensionalen Fall — um zwei aufeinanderfolgende Mizellen[13]) je ein aus dem Körper herausgegriffenes Rechteck gezeichnet. Bei fortschreitender Dehnung erfolgt dann eine Streckung der Rechtecke wie das Fig. 2 zeigt. Da nach der Theorie der affinen Verzerrung die Micellen der Richtung der Diagonale unserer Rechtecke folgen und die Mittelpunkte von Mizelle und Diagonale stets in Deckung bleiben, so sehen wir ein, daß sich bei genügend weit getriebener Dehnung aufeinanderfolgende Mizellen stets voneinander entfernen. Wir müssen daher den verbindenden Zwischenbereichen eine Deformierbarkeit zuschreiben.

Auf Grundlage des eben skizizierten Gedankenganges lassen sich ganz bestimmte experimentell prüfbare Voraussagen machen:

1. In einen hochgequollenen Faden haben wir uns die amorphen Zwischenbereiche stark aufgequollen zu denken. Erfolgt nun bei der Dehnung ein Entfernen der aufeinanderfolgenden Mizellen voneinander, also eine Streckung des hochgequollenen Scharnieres, so muß man erwarten, daß das in ihm enthaltene Wasser zu einem erheblichen Teil ausgequetscht wird. Die Kurve in Fig. 8 zeigt nun, daß sich bei einem

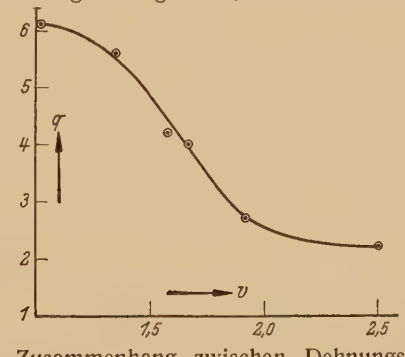


Fig. 8. Zusammenhang zwischen Dehnungsgrad v und Quellungsgrad q bei frisch gefällten Fäden.

[13]) Daß zwei aufeinanderfolgende Mizellen etwa gleiche Richtung haben, entspricht dem Prinzip von der „Ordnung in kleinen Bereichen". Vgl. O. Kratky, Kolloid-Z. 68, 347 (1934); P. H. Hermans, ebenda 83, 71 (1938).

hochgequollenen Hermans'schen Faden tatsächlich dreiviertel des enthaltenen Wassers durch Dehnen allein entfernen lassen.

2. Wir können die Grenze der Dehnbarkeit eines gequollenen Fadens in erster Näherung abschätzen. Nach obigem Bilde kann eine Verlängerung durch zweierlei Vorgänge verursacht werden: a) durch das Hineindrehen der Mizellen in die Dehnungsrichtung; b) durch die Streckung der Scharniere. Denken wir uns eine Drehung der Mizellen zunächst ohne Streckung der Scharniere (Kette mit flexiblen aber undehnbaren Scharnieren), so läßt sich leicht beweisen, daß auf diesem Wege maximal eine Dehnung von 100 Proz., d. i. $v = 2$ erzielt werden kann[14]). Werden jetzt hinterher die Scharniere gestreckt (in Wahrheit verlaufen die Vorgänge natürlich gleichzeitig), so ist, maximale, d. h. etwa kugelförmige Aufquellung vorausgesetzt, eine Verlängerung zu erwarten, wie sie beim Ausstrecken eines Halbkreises in eine Gerade stattfindet, also

$$v = \frac{r\pi}{2r} \approx 1{,}57 \ldots .$$

Beide Vorgänge zusammen, Hineindrehen der Mizellen in die Dehnungsrichtung ($v = 2$) und Streckung der Scharniere ($v = 1{,}57$), ergeben also einen Dehnungsgrad von:

$$v \approx 2 \cdot 1{,}57 \approx 3 \text{, d. i. 200 Proz. Dehnung.}$$

Tatsächlich entspricht dieser Wert etwa dem maximalen Dehnungsgrad, den man an hochgequollenen Fäden normalerweise erreichen kann. Natürlich ist insbesondere die Vorstellung vom Strecken kugelförmig aufgequollener Zwischenbereiche mehr schematisch als quantitativ gemeint. Immerhin befriedigt es, daß auf diesem Wege mehr als die Größenordnung der Dehnbarkeit vorausgesehen werden kann.

3. Bei der Dehnung eines trockenen Fadens ist damit zu rechnen, daß den Scharnieren nur eine mäßige Streckbarkeit zukommt. Die Grenze der Dehnbarkeit sollte sich daher in der Gegend von $v = 2$, d. i. 100 Proz. bewegen, was auch tatsächlich zutrifft.

Wir haben mithin gesehen, daß wir das Verhalten der Hydratzellulosefäden bei der Dehnung erst richtig deuten können, wenn wir die beiden früher so benannten „Grenzfälle"[14]), [15]) in ein Bild zusammenfassen. Der Orientierungsverlauf erfolgt gemäß dem ersten Grenzfall oder was das gleiche ist, gemäß der Theorie der affinen Verzerrung. Tatsächlich liegt aber ein Netz mit flexiblen und dehnbaren Scharnieren vor, d. h. eine dem zweiten Grenzfall entsprechende Struktur. Da die Dehnbarkeit der Scharniere eine begrenzte ist, so ergeben sich ganz bestimmte maximale Dehnbarkeiten, die aus der Theorie der affinen Verzerrung an sich nicht verständlich wären. Auch die Erscheinung des selbsttätigen Entquellens beim Dehnen ist eine Folge der Netzstruktur.

Es sei noch, im Hinblick auf die interessanten Ausführungen von Hermans, darauf hingewiesen, daß die von ihm berechneten bis 4 und 5 gehenden v_t-Werte durchaus keinen Widerspruch zur Vorstellung der Netzstruktur beinhalten. Die tatsächlichen Dehnungsgrade, welche unserer Meinung nach in eine Beziehung zum verwendeten Modell gebracht werden müssen, lassen sich, wie gezeigt worden ist, durchaus plausibel deuten.

Die Kleinwinkelstreuung, ein Hilfsmittel zum Studium der mizellaren Struktur.

Nachdem das Bauprinzip der mizellaren Struktur jedenfalls in großen Zügen als aufgeklärt gelten kann, wenden wir uns der Frage nach den absoluten Dimensionen der Mizellen zu. Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung von Teilchengrößen beruht auf Messung der Linienverbreiterung[16]). In letzter Zeit wurde nun von uns ein zweites Verfahren angegeben, das die in unmittelbarer Umgebung des Durchstoßpunktes auftretende Streuung, die „Kleinwinkelstreuung", benützt[17]). Wie gezeigt wurde, kann man auf diesem Wege zu einer ungefähren Statistik der Häufigkeiten von Mizelldimensionen gelangen. Fig. 9 gibt zwei diesbezügliche Kurven

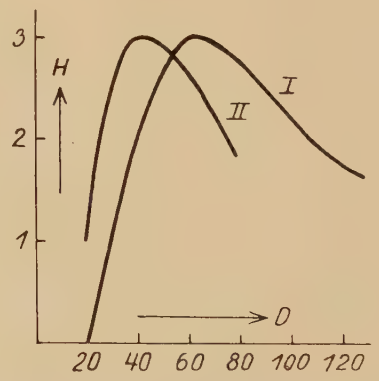


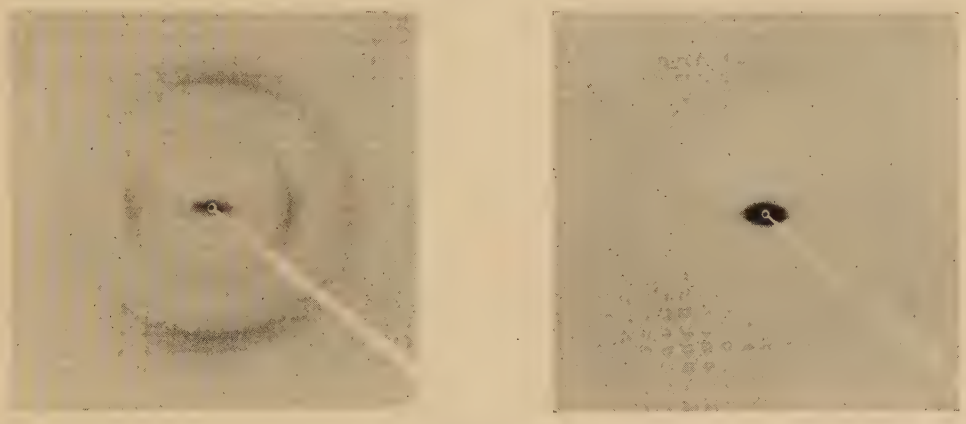
Fig. 9. Ungefähre Häufigkeitsverteilung von Mizelldicken bei Ramie (I) und bei gequollenen Hermans-Fäden (II).

[14]) O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 149 (1938).
[15]) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).
[16]) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926); A. L. Patterson, ebenda **66**, 637 (1928); R. Brill und H. Pelzer, ebenda **92**, 398 (1930).
[17]) O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 (1938).

wieder, die allerdings nur als rohe Näherung betrachtet werden dürfen.

Ebenfalls auf der Verwendung der Kleinwinkelstreuung beruht ein bald darauf von Guinier[18]) und besonders Hosemann[19]) entwickeltes Verfahren. Auf Einwände Hosemann's gegen unser Vorgehen wurde a. a. O. bereits kurz Stellung genommen[20]) und soll eine Kritik des Hosemann'schen Verfahrens und der weitere Ausbau des unsrigen den Gegenstand einer in Kürze erscheinenden Studie darstellen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß unser Verfahren zu Ergebnissen führt, die mit den aus der Linienbreitenmessung erschlossenen gut übereinstimmen, während Hosemann zu gänzlich anderen Werten kommt. Bei nativer Ramie z. B. finden Hengstenberg und Mark[21]) aus der Linienverbreiterung eine mittlere Mizelldicke von 60 Å, und unsere Verteilungskurve (Fig. 9) zeigt in der gleichen Gegend das Maximum. Hosemann hingegen findet, daß die Massenhäufigkeit mit abnehmender Mizelldicke fortgesetzt wächst und für die dünnste überhaupt mögliche Mizelle, nämlich die Einzelkette, ihr Maximum hat.

Ohne auf die quantitative Seite der Verfahren aber nun weiter einzugehen, wollen wir die gleicherweise aus allen Auswertungsverfahren ableitbare qualitative Feststellung hervorheben, daß sich die Kleinwinkelstreuung bis zu um so größeren Ablenkungswinkeln erstreckt, je kleiner die betreffenden Mizelldimensionen sind. Auf diesem Wege war schon lange die qualitative Bestätigung dafür erbracht worden, daß die Mizellen sehr viel länger als dick sind[22]). Es gelang uns nun erstmalig in analoger Weise, die blättchenförmige Gestalt, d. h. den Unterschied in den verschiedenen Dimensionen normal zur Längsachse nachzuweisen. Walzt man einen gedehnten Hydratzellulose faden, so legen sich die nach ihren Längsachsen bereits ausgerichteten Mizellen mit ihrer Blättchenebene in die Walzebene hinein. Durchleuchtet man jetzt in der Walzrichtung und verläuft die Walzebene horizontal, so hat die Streuung in horizontaler Richtung Bezug auf die Breite, die Streuung in vertikaler Richtung hingegen Bezug auf die Dicke der Mizellen. Wie Fig. 10 erkennen läßt, erstreckt sich die Streuung in Richtung der Dicke bis zu sehr viel größeren



a b

Fig. 10. Die Kleinwinkelstreuung von gewalzten Hydratzellulosefäden zeigt den Blättcheneffekt. a) trockener Faden. Die gewöhnlichen Interferenzen sind verhältnismäßig intensiv, die Kleinwinkelstreuung schwach. b) gequollener Faden. Umkehrung der Intensitätsverhältnisse.

Winkeln, d. h. diese ist sehr viel kleiner als die Breite.

Auf einen zweiten Effekt sei hingewiesen, der allerdings nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Bestimmung von Mizelldimensionen steht, aber doch für andere Fragen der mizellaren Struktur von Interesse werden kann. Bringt man zwischen die Mizellen eine Substanz, welche die gleiche Elektronendichte wie Zellulose hat (d. h. die gleiche Anzahl von streuenden Elektronen pro

[18]) A. Guinier, Thèses Serie A, No. 1854 (1939); No. d'Ordre 2721; sowie C. R. Acad. Sci. **204**, 1115 (1937).

[19]) R. Hosemann, Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939).

[20]) Z. Elektrochem. **46**, 550 (1940); Diskussionsbemerkung zu einem vorangehenden Vortrag Hosemann's.

[21]) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928).

[22]) H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 139; O. Kratky und F. Schoszberger, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 145 (1938).

Volumseinheit), so ist, wie durch eine einfache Überlegung verständlich gemacht werden kann, die Ursache für das Auftreten der Kleinwinkelstreuung beseitigt. Es läßt sich nun leicht errechnen, daß Äthyljodid dieselbe Elektronendichte wie Zellulose besitzt. Ersetzen wir in einem hochgequollenen Hydratzellulosefaden das Quellungswasser durch Alkohol und diesen durch Äthyljodid, so sollte also die Kleinwinkelstreuung verschwunden sein. Der Versuch zeigt, daß dies tatsächlich sehr weitgehend der Fall ist.

Man hat damit ein Verfahren in die Hand bekommen, die Elektronendichte von mizellaren Systemen zu bestimmen. Nun lassen sich Fälle denken, wo eine derartige Messung von Interesse sein kann. Beispielsweise würde die Kenntnis der Elektronendichte einer Alkalizellulose einen Schluß auf die Anzahl der pro Glukoserest gebundenen Metallatome zulassen, womit eine Frage geklärt wäre, der auf anderem Wege recht schwer beizukommen ist. Wenn auch bei Anwendung dieses Verfahrens Schwierigkeiten verschiedener Art vorauszusehen sind, so ist doch zu hoffen, daß mit dem neuen Hilfsmittel in dem einen oder anderen Fall ein Fortschritt zu erzielen ist.

Zusammenfassung.

1. Die verschiedenen Auffassungen über den Dispergierungszustand der Zellulose in Xanthogenatlösungen werden besprochen. Nach eigenen röntgenographischen Studien ist anzunehmen, daß die im technischen Prozeß nach dem Xanthogenieren noch teilweise vorhandenen Alkali-Zellulose-Mizellen bei der nun folgenden Auflösung in Lauge entweder ganz zerfallen oder zumindest in stark gestörte Fransenmizellen übergehen.

2. Das Bauprinzip der übermolekularen Struktur von wiedergefällter Zellulose wird verständlich, wenn man, von der Annahme einer molekularen Lösung bzw. gelöster Fransenmizellen ausgehend, sich die Vorgänge bei der Fällung vergegenwärtigt. Man muß dabei charakteristische Eigenschaften der Fadenmoleküle — bzw. der Fransen der gelösten Mizellen — im Auge behalten: die innere Beweglichkeit und die Kristallisationstendenz. Man gelangt so zur Vorstellung, daß die kristallinen Bereiche durch gemeinsame Fadenmoleküle verhängt sind. In den Zwischengebieten bilden sich amorphe Bereiche aus.

3. Es wird gezeigt, daß die Ordnungsvorgänge bei der Deformation von Hermans'schen Hydratzellulosefäden in verschiedenen Quellungszuständen (trocken, wiedergequollen, frisch gefällt und als Xanthogenat) annähernd quantitativ gedeutet werden können, wenn man Mizellen mit blättchenförmiger Gestalt zugrunde legt und eine gleichmäßige — affine — Verzerrung des die Mizellen umgebenden Raumes annimmt. Die blättchenförmige Gestalt der Mizellen ist auf unabhängigem Wege durch Walzversuche nachweisbar.

4. Die Verhängung der Mizellen durch amorphe Zwischenbereiche bedingt, wegen der begrenzten Streckbarkeit derselben, eine bestimmte Grenze der Dehnbarkeit des Fadens, die aus dem Bilde der Netzstruktur richtig abschätzbar ist. Das Ausquetschen von Wasser bei der Dehnung frisch gefällter, gequollener Fäden ist darauf zurückzuführen, daß die verbindenden hochgequollenen Zwischenbreiche gestreckt werden. Die Annahme der affinen Verzerrung, angewendet auf ein System, in welchem blättchenförmige Mizellen eine Netzstruktur bilden, läßt also die Vorgänge der Orientierung bei der Deformation teils quantitativ verstehen — Orientierungsgeschwindigkeit sowie Unterschied im Orientierungsverlauf für Blättchen- und Seitenebene — teils ermöglicht es eine Abschätzung — Grenze der Dehnbarkeit — und teils vermittelt es ein qualitatives Verständnis — Ausquetschen von Wasser.

5. Die Kleinwinkelstreuung, ein Hilfsmittel, das grundsätzlich zur Ermittlung einer Statistik von Mizellgrößen geeignet ist, wird dazu verwendet, die blättchenförmige Gestalt der Mizellen, d. h. den Unterschied in den verschiedenen Dimensionen normal zur Längsrichtung nachzuweisen.

6. Bringt man eine Flüssigkeit in die Intermizellarräume ein, die gleiche Elektronendichte wie die Zellulose hat, so verschwindet die Kleinwinkelstreuung. Man hat damit eine Methode zur Bestimmung von Elektronendichten zur Hand, die z. B. zur Feststellung des Metallgehaltes einer Alkalizellulose von Interesse sein kann.

* * *

Herrn Professor Thiessen, in dessen Institut der größte Teil der besprochenen Untersuchungen durchgeführt wurde, möchten wir für sein Interesse und die stete Förderung unseren ergebensten Dank aussprechen!

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele.

Von P. H. Hermans (Breda, Holland). (Eingegangen am 12. Juli 1941)

Es gehört heute zu den festgewonnenen Erkenntnissen, daß eine ganze Reihe technisch wichtiger hochpolymerer Stoffe, wie Kautschuk, Polystyrol, Polyvinylderivate und Zellulose insofern ein ähnliches Bauprinzip aufweisen, als diese Substanzen alle aus linearen Kettenmolekülen aufgebaut sind. Dennoch weisen sie die verschiedensten mechanischen Eigenschaften auf, was sofort ins Auge springt, wenn wir z. B. den Kautschuk und die Zellulose als zwei extreme Beispiele herausgreifen.

Betrachtet man die bisherigen Versuche, das mechanische Verhalten dieser Substanzen modellmäßig zu deuten, so fällt es auf, daß man dazu oft ganz verschiedene Wege beschritten hat, die kaum irgendwelche Beziehungen zueinander aufweisen. Beim Kautschuk hat man in erster Linie molekulare Vorstellungen herangezogen; bei der Zellulose hat man bisher vorwiegend mit übermolekularen Teilchen, den sog. Mizellen, operiert und diese als die maßgebenden Bausteine betrachtet.

Arbeiten aus letzter Zeit, über die zum Teil schon im vorangehenden Vortrag von Herrn Dr. Kratky berichtet wurde, weisen nun darauf hin, daß man auch bei der Zellulose erst zu weiteren Fortschritten gelangt, wenn auch deren molekularer Feinbau mit berücksichtigt wird.

Im Anschluß daran möchte ich nun meinerseits dieses gleiche Thema noch von einer etwas anderen Seite her beleuchten und darauf hinweisen, daß es wahrscheinlich eine viel größere Analogie zwischen dem Deformationsmechanismus von Zellulose und anderen Linearpolymeren, wie z. B. Kautschuk, geben muß, als bislang erkannt worden ist. Dabei scheinen auch über den Mechanismus der Quellung und Entquellung neue, unerwartete Gesichtspunkte aufzutauchen.

Lassen wir einmal ganz außer Betracht, ob in den technischen Spinnlösungen dispergierte Fadenmoleküle oder größere Teilchen vorkommen, so ist doch soviel sicher, daß die Teilchen darin in völlig regelloser Lagenverteilung vorliegen. Will man aus einer solchen Lösung wieder praktisch brauchbare Fäden herstellen, dann muß bekanntlich dafür gesorgt werden, daß aufs neue eine Teilchenorientierung stattfindet, und in der Technik wird das gemacht, indem man das Material bei der Fadenbildung einer Streckung bzw. einer Dehnung unterwirft.

Tut man das nicht, und läßt man z. B. Viskose (also eine Zellulosexanthogenatlösung) aus einer nicht zu engen Glaskapillare langsam und ruhig in einer konzentrierten Salzlösung ausfließen, dann erhält man völlig isotrope Fäden, die den Nullpunkt der Orientierung darstellen und die nun besonders geeignet sind für Modellversuche über die Dehnungs- und Orientierungsvorgänge.

Wir wollen uns zunächst einigen Versuchen mit solchen isotropen Fäden zuwenden, die z. T. von den grundlegenden theoretischen Arbeiten Kratky's angeregt wurden und zum Ziel hatten, den Orientierungsvorgang beim Dehnen einmal quantitativ zu verfolgen. Ich möchte Sie zuerst mit dem Quellungsgrad q dieser Fäden bekanntmachen. Dieser ist ausgedrückt als das Verhältnis des Volums des gequollenen zu dem Volum des absolut trockenen Fadens und geht aus Tabelle I hervor:

Tabelle I.

Quellungsgrad q isotroper Fäden	q
a) Frischer Xanthogenatfaden	11,3
b) Frischer Zellulosefaden	5,5
c) Lufttrockener Faden	1,2
d) Wiedergequollener Faden	2,2

Der frische isotrope Xanthogenatfaden, den man aus normaler Viskose mit 8 Proz. Zellulosegehalt durch Ausfließenlassen in einer 2 n Ammonsulfatlösung erhält, weist somit einen Quellungsgrad von 1100 Proz. auf; beim Einlegen dieses Fadens in verdünnter Säure schrumpft er auf $q = 5{,}5$. Nach dem Trocknen an der Luft und Wiederaufquellen in Wasser erreicht er dann nurmehr den Quellungsgrad 2,2.

Diese Fäden sind völlig isotrop, sie zeigen unter dem Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung und auch ihre Quellung ist isotrop. Beim Trocknen des 1100 Proz. gequollenen Fadens schrumpft dieser z. B. in allen seinen Dimensionen gleichmäßig, und zwar um $\sqrt[3]{11{,}3} = 2{,}24$ mal ein. Er wird daher 2,24 mal kürzer und 2,24 mal dünner.

Sämtliche Fäden sind zähe und bis über 100 Proz. dehnbar. Beim Dehnen werden sie ausgesprochen optisch anisotrop und auch ihre Quellung wird anisotrop; die Längenquellung nimmt ab, die Breitenquellung nimmt zu, und ein ausgiebig gedehnter Faden weist fast nur noch

eine Breitenquellung und fast gar keine Längenquellung mehr auf. Ihre Quellungsanisotropie Q — wir wollen darunter verstehen das Verhältnis B/L zwischen spez. Breitenquellung und spez. Längenquellung — wächst dabei vom Wert 1 in isotropem Zustande zu dem Wert ∞ in weitgehend gedehntem Zustande.

Bringt man einen solchen gedehnten Faden in ein schwaches Quellungsmittel hinein, dann beobachtet man eine starke irreversible Längenkontraktion. Der Faden enthält offenbar latente Spannungen, die sich erst beim Quellen wieder auswirken können.

In den isotropen Fäden liegen die denselben aufbauenden Teilchen genau so wie in der Lösung vollständig regellos orientiert. Sie stellen den absoluten Nullpunkt der Orientierung dar. Sobald durch Dehnen eine Teilchenorientierung eintritt, wird die Quellung anisotrop, und in dem Maße ihrer Quellungsanisotropie haben wir nun einen Maßstab für die Orientierung. Es ist dies leicht einzusehen, wenn wir bedenken, daß, einerlei ob nun einzelne Kettenmoleküle oder Pakete von solchen vorliegen, die Teilchen in der Richtung der Hauptvalenzbindungen nicht bzw. kaum zu der Quellung beitragen können und das nur tun können in den dazu senkrechten Richtungen. Das Quellungswasser kann ja hauptsächlich nur seitlich zwischen den Teilchen eindringen: der Quellungsvektor steht dann immer senkrecht zum Orientierungsvektor.

Es wurden nun Dehnungsversuche in den vier verschiedenen Quellungszuständen ausgeführt und der Verlauf der Orientierung verfolgt an Hand der Quellungsanisotropie, der Doppelbrechung und des Röntgenbildes[1]). Als Kennzahl für die Orientierung nehmen wir dabei der Übersichtlichkeit halber am besten einen in bestimmter Weise definierten mittleren Orientierungswinkel der Teilchen mit Bezug auf die Fadenachse. Bei räumlicher Unordnung, also im isotropen Zustande, ist dieser Winkel 54°, bei idealer Parallellage 0°. Die Theorie, auf die hier nicht eingegangen werden kann, liefert uns die Beziehungen zwischen diesem mittleren Winkel und den jeweils beobachteten Größen, die Quellungsanisotropie, die optische Anisotropie und den Intensitätsverlauf längs der Debye-Scherrer-Kreise im Röntgenbild. Von den inzwischen gesammelten zahlreichen Versuchsergebnissen kann ich Ihnen heute nur einige ausgewählte vorführen. Auf die optischen Ergebnisse, deren Auswertung bei den gequollenen Objekten wegen des gleichzeitigen Auftretens von Eigen- und Stäbchendoppelbrechung etwas komplizierter ist, kann in der heute zur Verfügung stehenden Zeit nicht eingegangen werden.

Es wurde nun festgestellt, daß die drei voneinander unabhängigen Methoden, zu der in allerletzter Zeit noch eine vierte hinzugekommen ist, zu in befriedigender Weise übereinstimmenden Resultaten führen, so daß wir mit diesen Messungen auf ziemlich festem Boden stehen.

Ich greife jetzt ein paar Beispiele heraus, die als experimentelle Grundlage für das heute weiter zu Behandelnde dienen mögen. Ein erstes allgemeines Ergebnis ist, daß die Orientierung in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v um so rascher verläuft, je nachdem der Quellungsgrad des isotropen Ausgangsfadens höher liegt.

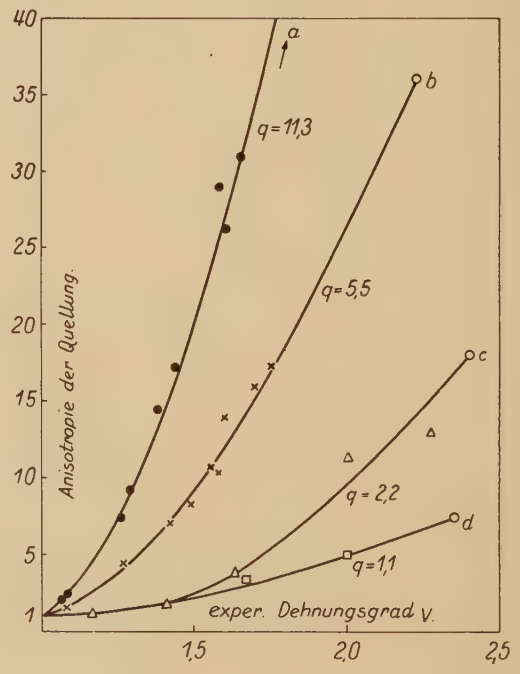


Fig. 1

Die Fig. 1 zeigt den Verlauf der Quellungsanisotropie in Funktion des Dehnungsgrades für die vier in Tabelle I angeführten Quellungszustände. Die Orientierung steigt am raschesten an, je nachdem der Quellungsgrad des isotropen Fadens höher liegt. Die optischen und Röntgenversuche lieferten dasselbe Ergebnis, und dieses wurde auch neuerdings an in verschiedenem Maße gequollenen Nitrozellulosefäden bestätigt.[1a]) Dieses Ergebnis ist eigentlich unerwartet. Man hätte auf den ersten Blick gerade

[1]) Die Röntgenversuche wurden von den Herren Kratky und Treer übernommen.

[1a]) D. Vermaas, Dissertation (Utrecht 1941).

bei den hochgequollenen Fäden eine langsamere Orientierung erwartet. Der Grad der gegenseitigen Vernetzung bzw. Verhakung der Teilchen mußte doch um so ausgeprägter sein, je nachdem das Gel weniger gequollen ist, und die Orientierung müßte dann, wie z. B. F. H. Müller in einer vor kurzem an dieser Stelle erschienenen Abhandlung in so einleuchtender Weise gezeigt hat, gerade bei den ungequollenen Objekten rascher verlaufen. Wir finden aber das umgekehrte.

Bevor wir nun weiter gehen, muß ich Ihre besondere Aufmerksamkeit erbitten für einen ganz einfachen, aber wichtigen Versuch, der uns belehrt, daß wir die Dehnungsgrade verschiedener gequollener Fäden nicht ohne weiteres direkt miteinander vergleichen dürfen. Es ist dies eine Art Schlüsselexperiment für alle Dehnungsversuche mit diesen Fäden, dessen grundlegende Bedeutung leicht übersehen wird. Dieser Grundversuch ist in Fig. 2 veranschaulicht.

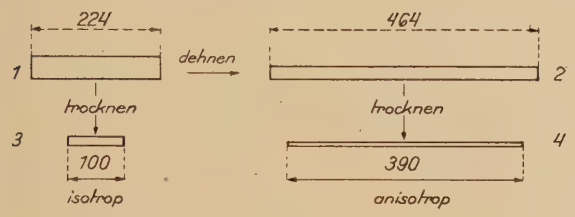


Fig. 2

Trocknen wir einen primären, stark gequollenen Gelfaden ($q = 11{,}3$) einmal im isotropen Zustand und ein anderes Mal in stark gedehntem Zustand, so ergibt sich folgendes: Der isotrope gequollene Faden 1 von der Länge 224 mm und mit dem Quellungsgrad $q = 11{,}3$ schrumpft isotrop zu dem isotropen trockenen Faden 3 von der Länge $224 \cdot 11{,}3^{-1/3}$ mm und wird daher 100 mm lang. Dehnen wir den Faden 1 zuerst auf $v = 2{,}07$ zum Faden 2 mit der Länge $2{,}07 \cdot 224 = 464$ mm, dann ist er anisotrop geworden. Beim Trocknen schrumpft er dann viel mehr in der Dicke als in der Länge und wird 390 mm lang (Faden 4). Vergleichen wir nun die beiden trockenen Fäden 3 und 4 miteinander, dann sehen wir, daß 4 um 3,9 mal länger geworden ist als 3. Beide trockenen Fäden sind aber aus demselben Ausgangsfaden hergestellt worden. Dem experimentellen Dehnungsgrad $v = 2{,}07$ entspricht daher ein „auf den trockenen Zustand bezogener Dehnungsgrad" $v_t = 3{,}9$.

Bei Dehnungsversuchen mit gequollenen Fäden muß man also jedem Dehnungsgrad v einen auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t zuordnen, den wir weiter als den „charakteristischen Dehnungsgrad" bezeichnen werden. Dieser Dehnungsgrad v_t kann bei Zellulosepräparaten sehr hoch werden, es sind Werte bis $v_t = 7$ beobachtet worden.

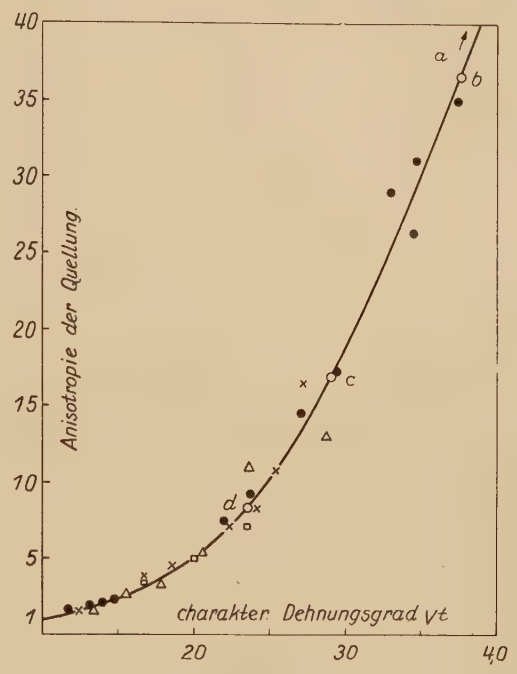


Fig. 3

Die Fig. 3 zeigt nun, was sich ergibt, wenn man den Verlauf der Quellungsanisotropie gegen diesen Dehnungsgrad v_t statt gegen den experimentellen Dehnungsgrad v aufträgt.

Die Kurven für die vier verschieden gequollenen Fäden fallen nun zu einer einzigen zusammen. Der einzige Unterschied zwischen den vier Fäden ist nur noch, daß die Orientierung durch den Zerreißvorgang (die Bruchpunkte sind durch Kreise angegeben) um so eher abbricht, je nachdem der Faden weniger gequollen ist.

Ein ähnliches Ergebnis liefern nun auch die optischen und die Röntgenversuche. Es hat also den Anschein, als ob nur der auf den trockenen Zustand bezogene Dehnungsgrad v_t maßgebend ist für die Orientierung. Das läßt sich übrigens schon mit viel einfacheren Hilfsmitteln überzeugend darstellen. Fig. 4 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven von vier ähnlichen Fäden, wie die in Tabelle I angeführten; die Kurven überkreuzen sich in einer völlig unverständlichen Weise. Man könnte sagen, sie liegen nicht in der richtigen Reihenfolge. Trägt man nun die Spannung gegen den charakteristischen Dehnungsgrad v_t statt gegen v auf, dann erhält man Fig. 5

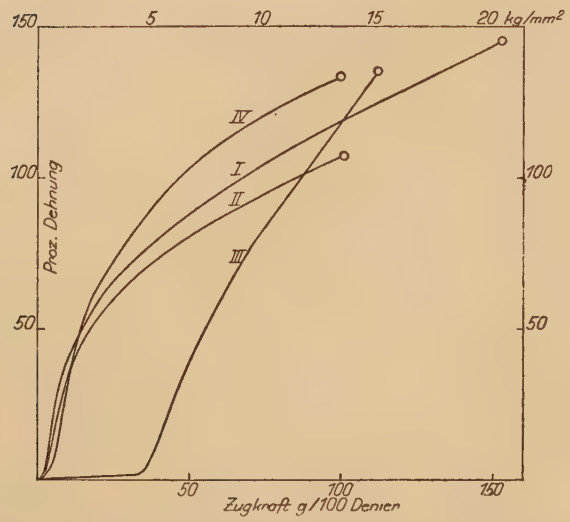


Fig. 4. Spannungs-Dehnungskurven von vier Fäden verschiedenen Quellungsgrades, ähnlich den in Tabelle I angeführten:

I $q = 11{,}1$ III $q = 1{,}2$
II $q = 5{,}4$ IV $q = 2{,}1$

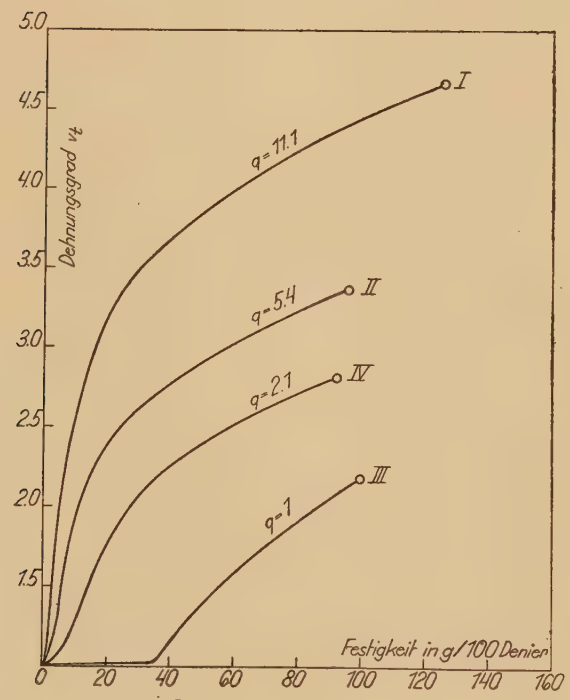


Fig. 5

und also eine regelmäßige Schar von Kurven, die in der Reihenfolge des Quellungsgrades liegen, wie man dies erwarten sollte.

Wichtig ist nun noch folgendes: Wir hatten schon vorhin darüber gesprochen, daß gedehnte Fäden, wenn man sie aufquellen läßt, eine starke Längenkontraktion zeigen, der Dehnungsgrad (also auch der Dehnungsgrad v_t) geht dabei stark zurück. Mißt man nachher die Orientierung, so liegt diese wieder auf derselben charakteristischen v_t-Kurve. Die Orientierung geht also bei der Retraktion reversibel zurück.

Weiter ist noch zu erwähnen, daß man aus den optischen Ergebnissen den Eindruck gewinnt, daß die frischen hochgequollenen Fäden noch sehr wenig kristalline Substanz enthalten, und daß der kristalline Anteil sowohl beim Entquellen wie beim Dehnen zunimmt. Das erste wurde, wie schon Herr Kratky erwähnte, auch röntgenographisch gefunden, das letzte konnte von ihm allerdings röntgenographisch bisher nicht bestätigt werden. Doch behaupten andere Autoren, wie z. B. Mark und der russische Forscher Kargin, beim Dehnen von wenig orientierten Zellulosepräparaten ebenfalls eine Zunahme der Kristallinität festgestellt zu haben.*)

Ich fasse nun kurz zusammen:

1. Um einen gewissen vorher bestimmten Orientierungsgrad zu erreichen, ist im hochgequollenen Zustand eine viel geringere Dehnung erforderlich als im trockenen Zustand.

2. Der auf den trockenen Zustand bezogene Dehnungsgrad ist dann aber für beide Fälle der gleiche.

3. Frisch hergestellte gequollene Fäden enthalten noch wenig kristalline Substanz. Die Kristallinität nimmt aber beim Trocknen und wahrscheinlich auch beim Dehnen zu.

Überblickt man nun sämtliche experimentelle Ergebnisse, dann springt eine auffallende Analogie zwischen dem Verhalten der Zellulose und dem des Kautschuks ins Auge, besonders wenn man den Einfluß des Quellungsgrades bei der Zellulose mit dem der Temperatur beim Kautschuk vergleicht.

Erstens ist die hohe Dehnbarkeit bei der Zellulose ebenso vorhanden wie beim Kautschuk, falls man nur den Dehnungsgrad v_t berücksichtigt. Bei hochgequollenen Fäden wurden, wie schon gesagt, Dehnungsgrade v_t bis zu 700 Proz. festgestellt. Die hohe Dehnbarkeit der Zellulose ist nur bisher nicht aufgefallen, erstens weil man keine isotropen Fäden untersucht hatte, und zweitens, weil man den Dehnungsgrad v_t bisher übersehen hatte. Dieser ist jedoch ebenso reell wie der Dehnungsgrad v.

Die Dehnbarkeit des Kautschuks ist abhängig von der Temperatur; beim Abkühlen nimmt sie

*) Anmerkung bei der Korrektur. Bezüglich Literaturangaben siehe die kurz vorher an dieser Stelle erschienene Veröffentlichung des Autors.

ab, um bei — 100° auf Null zu sinken. Bei niedriger Temperatur bricht der Kautschukfaden, mangels innerer Beweglichkeit, bei niedrigen Orientierungsstufen vorzeitig ab, und zwar um so eher, je niedriger die Temperatur gewählt wird. Genau so ist die Dehnbarkeit der Zellulose abhängig vom Quellungsgrad. Scharf getrocknete isotrope Fäden sind undehnbar und brechen schon im isotropen Zustand ab. Der auf v_t bezogene Dehnungsgrad nimmt dann, wie aus Fig. 3 hervorgeht, mit dem Quellungsgrad regelmäßig zu.

Die Erklärung der hohen Dehnbarkeit stellt uns bei der Zellulose wohl vor genau dieselben Probleme wie beim Kautschuk. Auch die Spannungs-Dehnungsdiagramme von Kautschuk und gequollener isotroper Zellulose sind einander sehr ähnlich, besonders wenn die Spannung gegen den Dehnungsgrad v_t aufgetragen wird.

Kühlt man ungedehnten, isotropen Kautschuk ab, dann findet bekanntlich eine Kristallisation statt. Das Röntgenbild ist ein Debye-Scherrer-Diagramm; es deutet auf regellos gelagerte Kristallite. Genau dasselbe beobachtet man beim Eintrocknen isotroper Zellulosegele, wie auch Herr Kratky es schon erwähnte. Kautschuk kristallisiert beim Abkühlen, Zellulose beim Entquellen.

Dehnt man amorphen Kautschuk bei Zimmertemperatur, dann findet nach der bekannten Entdeckung von J. R. Katz eine Kristallisation statt. Wir haben soeben gesehen, daß auch beim Dehnen gequollener isotroper Zellulose eine Zunahme des kristallinen Anteils wahrscheinlich gemacht werden konnte. Nun werden Sie aber fragen, wie es um die elastische Rückfederung steht, die beim Kautschuk so sehr ins Auge fällt. Auch hier liegt bei genauerem Zusehen eine weitgehende Analogie vor.

Als Dehnungsmechanismus beim Kautschuk nimmt man bekanntlich an, daß im isotropen Zustand geknäuelte Moleküle vorliegen, die beim Dehnen gestreckt werden. Die durch Streckung parallelgerichteten Ketten können dann an manchen Stellen im Gitterverband einschnappen. Die Kohäsionskräfte im Gitter sind hier aber nicht groß genug, um sie in dieser Lage beharren zu lassen. Beim Aufheben der äußeren Spannung schnellen die Ketten, durch die Wärmebewegung getrieben, wieder in den wahrscheinlicheren geknäuelten Zustand zurück. Vergrößert man jedoch die Kohäsion gegenüber der Wärmebewegung, indem man z. B. den gedehnten Kautschuk abkühlt, dann federt er nicht mehr zurück. Kalter gedehnter Kautschuk ist stabil und gleicht einer Faser mit mizellarem Bau. Beim Erwärmen federt dann das Präparat wieder zurück.

Bei der Zellulose müssen wir wohl einen im Wesen analogen Mechanismus annehmen; hier sind aber die Kohäsionskräfte von vornherein so groß, daß die beim Dehnen gebildeten kristallinen Bereiche erhalten bleiben. Was müssen wir nun tun, um auch die Zellulose zurückfedern zu lassen? Hier können wir die Kohäsion schwächen durch Aufquellen. Wie vorhin gesagt, federt die Zellulose dann tatsächlich weitgehend zurück, wenn auch nicht ganz bis zum isotropen Zustand. (Es gelingt hier nicht, alle neuen Bindungsstellen zwischen den Ketten wieder aufzuheben.) Auch hier ist der Dehnungsvorgang prinzipiell reversibel, nur sind die inneren Widerstände größer.

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, ob es möglich ist, auch die merkwürdige Beziehung zwischen experimentellem Dehnungsgrad v und dem Dehnungsgrad v_t modellmäßig zu deuten. Es ist klar, daß wir uns dazu nicht nur ein Bild vom Deformationsmechanismus, sondern zugleich auch vom Mechanismus der Quellung machen müssen. Diese Aufgabe erweist sich als schwierig und konnte bisher nur z. T. gelöst werden. Ich möchte Ihnen jetzt einige schematische Überlegungen vorführen, die zeigen dürften, in welcher Richtung die Lösung wahrscheinlich liegt. Wir wollen uns dazu zunächst noch einmal dem Kautschuk zuwenden, obgleich hier die Deformation in gequollenem Zustande experimentell noch kaum untersucht worden ist.

Falls beim Dehnen des Kautschuks tatsächlich ein Geradeziehen vorher geknäuelter Moleküle stattfindet, dann erfordert das nicht nur eine große Geschmeidigkeit der Ketten selbst, sondern das erfordert ebenfalls eine fast flüssigkeitsartige Verschiebbarkeit benachbarter Kettenabschnitte gegeneinander, damit sie sich beim Entknäuelungsvorgang gegenseitig nicht stören! Dann wäre es aber nicht klar, wieso im gedehnten Zustande die Ketten nicht ebenfalls aneinander abgleiten, nämlich in der Form eines Fließens der Substanz. Die Spannung würde dann abklingen und die Rückfederung später ausbleiben. Mit anderen Worten: Die gestreckten Ketten müssen in irgendeiner Weise an bestimmten Stellen doch aneinander festgelegt sein, damit sie auch gestreckt bleiben. Diese Funktion erfüllen beim Kautschuk die valenzchemischen Querbrücken zwischen den Ketten, wie man sie beim vulkanisierten Kautschuk bekanntlich annimmt. Die Moleküle sind vernetzt und eine völlig reversibele Dehnbarkeit ist nur bei sol-

chen durchgehenden Netzen überhaupt denkbar.

Wir wollen uns nun einmal ein rohschematisches Bild vom Dehnungsvorgang nach den oben dargestellten Richtlinien machen. In der Fig. 6

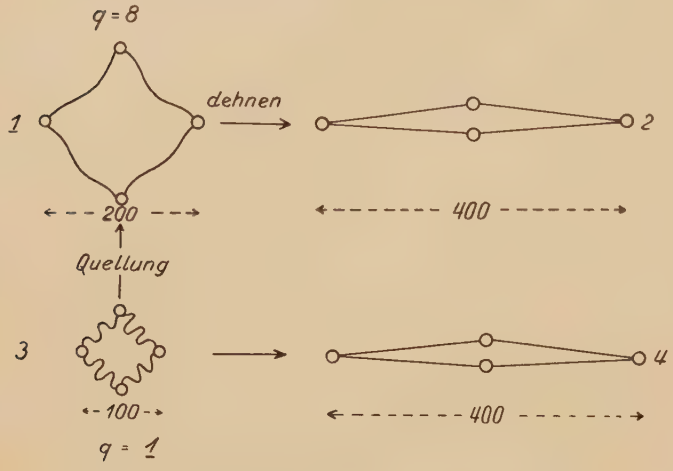


Fig. 6

links unten (Bild 3) sind vier geknäuelte, untereinander an den durch Kreise bezeichneten Stellen „vernetzte" Fadenmoleküle dargestellt. Die Vernetzungsstellen sind die „Haftpunkte" in einem isotropen Netz mit geknäuelten Kanten, das in irgendeinem Maße ausgedrückt die Länge 100 haben möge. Dehnen wir nun das Netz, so werden die Moleküle gestreckt (Bild 4); es entsteht ein anisotropes Netz mit geraden Kanten. Die maximale Länge sei z. B. 400. Der Dehnungsgrad v_t im ungequollenen Zustande ($q = 1$) ist dann $= 4$.

Was wird nun geschehen, wenn wir den isotropen Kautschuk (Bild 3) aufquellen lassen auf den Quellungsgrad $q = 8$, z. B. durch Einlegen in Benzol? Das Präparat muß dann in allen seinen Dimensionen $\sqrt[3]{8} = 2$ mal größer werden. Das dargestellte Bild läßt nun keine andere Möglichkeit offen, als daß dabei die Haftpunkte auseinanderstreben und somit die Ketten gestreckt werden (Bild 1). Das isotrope Netz mit geknäuelten Kanten wird zu einem isotropen Netz mit geraden Kanten. Sobald die Kanten des Netzes maximal gestreckt werden, ist es mit der Quellungsfähigkeit zu Ende. (Tatsächlich weisen vernetzte Körper, wie vulkanisierter Kautschuk, eine begrenzte Quellbarkeit auf.) Die Länge im gequollenen Zustande (Bild 4) wird 200. Dehnen wir nun das gequollene Präparat, dann wird das Netz unter Volumenabnahme zusammengezogen (Auspressen der Quellungsflüssigkeit), und es entsteht Bild 2. Die maximale Dehnbarkeit solcher „Netze mit geraden Kanten" ist (bei räumlicher Anordnung) nach früheren Arbeiten von Kratky und vom Autor begrenzt auf ungefähr 100 Proz. Der Dehnungsgrad v ist daher gleich 2, und das Präparat ist dann wieder 400 lang geworden. Es hat dabei etwa den gleichen Orientierungsgrad erhalten wie das Präparat im Bild 4.

Durch Dehnen des isotropen gequollenen Präparates um $v = 2$ wird also die gleiche Orientierung erreicht wie durch Dehnen des isotropen trockenen Präparates um $v_t = 4$[2]). Trocknet man das Präparat 2, so wird dessen Orientierung nicht viel mehr verändern. Wir sehen hier das Gegenstück der Fig. 2 und eine „v_t-Beziehung" demonstriert, wie sie beim vulkanisierten Kautschuk tatsächlich zu erwarten ist. Eine experimentelle Nachprüfung hat jedoch in diesem Falle noch nicht stattgefunden; das geschilderte Verhalten ist aber völlig dem analog, was wir bei der Zellulose beobachten.

Stellt man sich vor, daß bei der primären Gelbildung etwa gerade Fadenmoleküle zu einem isotropen Netz zusammentreten, wobei sie an gewissen Stellen, den Haftpunkten, aneinander gebunden werden (bei der Zellulose z. B. durch Kohäsionskräfte), dann würde beim Dehnen ein Zuziehen dieses Netzes stattfinden, beim Trocknen ein Einfalten der Kanten des Netzes. Daß hochgequollene Zellulose sich bei der Deformation tatsächlich nahezu wie ein Netz mit geraden Kanten verhält, ist früher schon von uns gezeigt worden. Auch die starke Volumabnahme (bis auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen) wurde dabei beobachtet.

Das Bild setzt also folgendes voraus:

1. Die Ketten in der ursprünglichen Lösung sind gestreckt bzw. relativ schwach geknäuelt.
2. Beim Gelatinieren werden sie an bestimmten Stellen, den Haftpunkten, miteinander verkittet.
3. Beim Dehnen wird das Netz zugezogen.
4. Beim Entquellen im isotropen Zustand falten die Kanten des Netzes ein. Die zuerst gebildeten Haftpunkte bleiben dabei maßgebend für das deformatorische Verhalten.

Obgleich dieses Schema den experimentellen Verhältnissen in den Hauptzügen gerecht wird, ist es sicher noch viel zu roh und einfach. Es gibt dagegen sogar drei schwerwiegende Einwände:

1. Die Annahme eines so starken Einfaltens

[2]) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß das Zahlenbeispiel für die Trockendehnung auf $v_t = 4$ willkürlich gewählt ist. Die Trockendehnbarkeit wird vom Grade der Vernetzung und Knäuelung abhängen, ebenso die maximale Quellbarkeit.

der einzelnen Ketten, wie es das Bild erfordert, wäre für Zelluloseketten nicht ohne Bedenken.

2. Die beobachtete Kristallisation beim Entquellen kann in dieser Weise nicht gedeutet werden.

3. Es ist nicht einzusehen, wieso bei diesem Einknäueln nicht wieder viele neue „Haftpunkte" hinzugebildet würden, welche die Dehnbarkeit des getrockneten Körpers völlig hemmen würden.

Es gibt aus diesen Schwierigkeiten wahrscheinlich einen befriedigenden Ausweg, indem man das Bild unter Beibehaltung der Hauptzüge etwas modifiziert. Es kann darauf hier nicht ausführlich eingegangen werden. Ich möchte nur noch andeuten, daß diese Modifikation des Bildes in der Richtung des von Herrn Kratky postulierten Prinzipes der „Ordnung in kleinsten Bereichen" liegt.

Das grobe Bild des Netzes mit quadratischen Maschen wird dabei ersetzt durch Reihen ineinander geschachtelter „Kratky'scher Ketten", die sich ebenfalls netzartig verhalten[3]). Die Entknäuelung beim Entquellen wird dann ersetzt durch eine bei diesem Vorgang zwangsläufig einsetzende Verkleinerung des Krümmungsradius an allen Stellen der dem Gel durchziehenden und in kleinen Bereichen untereinander parallel verlaufenden Kettenzüge. Diese Verkleinerung des Krümmungsradius ist eine unerläßliche Folge der Bedingung, daß die Ketten sich einander nähern müssen, ohne sich in der Längsrichtung gegeneinander verschieben zu dürfen.

Es führt dies zum gleichen Endergebnis, während die oben angeführten Einwände größtenteils wegfallen. Später soll hierüber noch ausführlicher berichtet werden.

Wesentlich für diese Auffassung ist, daß dem Entquellen und Quellen isotroper Gele Einfaltungs- und Streckungsvorgänge im Inneren der Feinstruktur zugeordnet werden. Wir glauben, daß man sich überall dort dieser Konsequenz nicht entziehen kann, wo sogenannte „elastische Gele" im Sinne Freundlich's vorliegen.

Gequollene Gele müssen bei ihrer Entstehung durch Erstarren von relativ verdünnten Lösungen wohl immer netzartig gebaut sein, und solche Netze können überhaupt nicht entquellen, wenn die Kanten des Netzes „steif" sind. Beispiele davon sind die sogenannten „nichtelastischen Gele", wie z. B. das Kieselsäuregel. Man kann daraus durch Eintrocknen keine Xerogele herstellen. Von einem gewissen Entquellungsstadium an „bleibt das Gel stehen" und bei weiterem Eintrocknen entsteht dann ein luftdurchsetztes Aerogel. Sinkt dagegen, wie bei Agar-, Gelatine- und Zellulosegelen, das Volum beim Entquellen weiter bis zum Xerogel herunter, so muß irgendein Einfaltungs- oder Einknäuelungsvorgang mitspielen. Darauf hat übrigens schon vor kurzem H. R. Kruyt in einem schönen Aufsatz über den Bau der Gele nachdrücklich hingewiesen[4]). Er spricht dort von einer „pliage des parois du résau". Diese noch wenig beachteten Gesichtspunkte über den Mechanismus der Quellung und Entquellung isotroper Gele seien hiermit nachdrücklich zur Diskussion gestellt. Ihr Zutreffen und ihre Bedeutung werden sich erst durch weitere Forschungen ermessen lassen.

Es sei hier noch hingewiesen auf eine merkwürdige Beobachtung, die wir schon vor einigen Jahren mitgeteilt haben[5]). Ersetzt man in gequollenen Zellulosegelen das Wasser durch organische Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol, dann erhalten diese Gele Eigenschaften, welche an die der Freundlich'schen „nicht elastischen" Gele erinnern. Beim Eintrocknen werden dann ebenfalls Aerogele erhalten.

Erst in Gegenwart von Wasser zeigt die Zellulose die „innere Geschmeidigkeit", die zum Zustandekommen bedeutender Deformationen erforderlich ist (völlig trockene Zellulose ist glasartig und undehnbar). Ist Wasser nicht mehr vorhanden, so scheint auch die „Biegsamkeit" der Strukturelemente, welche für die vollständige Entquellung zum Xerogel unerläßlich ist, auszuscheiden, und es werden tatsächlich statt Xerogele Aerogele erhalten: Das Netz bleibt beim Entquellen, mangels innerer Geschmeidigkeit, halbwegs „offen" stehen.

Ich hoffe, daß es in dieser gedrängten Ausführung einigermaßen gelungen ist zu zeigen, daß die Deformationserscheinungen beim Dehnen isotroper Zellulosefäden auch mit einigem Erfolg beschrieben werden können als molekulare Ordnungsvorgänge, die ganz ähnlicher Art sind wie die von F. H. Müller neuerdings bei der Deformation von Polystyrol, Polyvinylderivaten und kautschukartigen Stoffen in so eindrucksvoller Weise geschilderten[6]).

Allerdings ist das nur ein Aspekt des ganzen Problems. Auch dem „mizellaren" Feinbau der Zellulose ist Rechnung zu tragen, wie es z. B. Herr Kratky im vorigen Vortrag getan hat. Es dürfte aber klar sein, daß man künftighin diese beiden Aspekte zu berücksichtigen und weiter zu diskutieren hat.

[3]) Siehe P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71 (1938); O. Kratky, ibid. **84**, 149 (1938).

[4]) H. R. Kruyt, Chim. et Ind. **42**, 1 (1939).

[5]) Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).

[6]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).

Diskussionsbemerkungen:

Weltzien (Krefeld): Sind die isotropen Fäden, die Herr Hermans gesponnen hat, in der bekannten Weise gebaut wie die sauer gesponnenen technischen Viskosefasern, wo ein äußerer, stärker orientierter Mantel vorhanden ist, der weitgehend für das technische Verhalten dieser Viskosefasern verantwortlich ist? Oder handelt es sich um gleichmäßig durchkoagulierte Fasern, wie sie für Kupferkunstseide und auch Lanusafaser aus Viskose charakteristisch sind? Da angegeben wurde, daß in Ammonsulfatlösung gesponnen wurde, ist anzunehmen, daß zuerst ein Xanthogenatfaden erzeugt wurde, der also wohl gleichmäßig durchkoaguliert ist.

Ostwald (wegen Zeitmangel schriftlich und erweitert mitgeteilt). Der sehr wichtige Befund von Herrn Hermans, daß Quellung die Dehnungsorientierung begünstigt, erscheint mir nicht so sehr überraschend. In einem trocknen Faden werden vermutlich weder alle Netzfäden frei noch optimal beweglich sein. Vielmehr werden sie hier zum Teil aggregiert, physikalisch oder chemisch verklebt und in sehr dichter, schwer beweglicher Packung auftreten. Eine Quellung würde als ersten strukturmechanischen Effekt zweifellos eine Lockerung oder Aufspaltung vorhandener Aggregate, eine räumliche Isolierung der Netzfäden und eine räumliche Entwicklung des Netzwerkes zur Folge haben (allgemeine Lösungsmittelwirkung), gleichzeitig aber auch durch die Einlagerung von leicht beweglichem Lösungsmittel dem Netzwerk eine „schnellere" Orientierungsmöglichkeit bei der Dehnung erteilen (Kugellager-Effekt). Die Gesamtwirkung der Quellung würde also nach meiner Theorie dieser Erscheinungen, der Theorie der akzidentellen Raumgitterbildung bei der Dehnung (vgl. Kolloid-Z. **40**, 58, 1926; **69**, 339, 1934; **80**, 473, 1937) einer mit steigender Quellung immer größeren Anzahl von Netzmaschen freie Deformationsmöglichkeiten verschaffen, während nach der Theorie von Herrn Hermans die Quellung zur Entstehung einer größeren Menge von „Zellulosekristallen" führen müßte, was in der Tat nicht leicht zu begreifen wäre. Ist das Netzwerk durch vorherige Aufquellung einmal optimal aufgelockert und ausgespannt gewesen, so würde man auch eine Nachwirkung dieser optimalen Ordnung beim Eintrocknen erwarten können, in Form einer beim Eintrocknen regelmäßigeren Zusammenfaltung des Netzes.

Die von Herrn Hermans gemachte sehr einleuchtende Annahme, daß bei der „primären Gelbildung" des Kautschuks (die übrigens von E. A. Hauser direkt mit dem Mikromanipulator an den zunächst noch flüssigen Latextröpfchen nachgewiesen wurde; vgl. Kolloid-Z. **36**, E. 15, 1925) eine Netzbildung stattfindet, habe ich übrigens selbst vor längerer Zeit ziemlich ausführlich entwickelt (Kolloid-Z. **40**, 58, 1926).

Die Freundlich'sche Unterscheidung zwischen elastischen und nichtelastischen Gelen ist etwas unglücklich, wenn man wie üblich chemische Individuen hiernach klassifiziert; vgl. Kolloid-Z. **46**, 248, 1928. Es gibt z. B. auch hochelastische Kieselsäure-Natriumsilikatgele, und auf der Kolloidtagung in Hamburg (1928) konnte ich dank der Freundlichkeit von Herrn E. Bingham zwei SiO_2-Na_2SiO_3-Bälle zeigen, von denen der eine wie ein Tennisball meterhoch auf dem Tisch sprang, während der andere beim Herunterfallen wie ein Stein liegen blieb. Der variierende Na-Gehalt soll für diesen Unterschied verantwortlich sein. Eine neuere Untersuchung der Frage in meinem Institut wurde durch den Krieg unterbrochen. Daß auch ziemlich reine frische SiO_2-Gallerten elastisch sein können, ist ja jedem Kolloidchemiker bekannt, der das Gefäß mit einer eben erstarrten SiO_2-Gallerte anschlägt und den Vibrationston feststellt, der übrigens nach alten Versuchen von mir mit einem Monochord gut festgelegt und dessen Abnahme mit dem Alter so zahlenmäßig gekennzeichnet werden kann. Wie so oft in der Kolloidchemie bezieht sich also die Unterscheidung zwischen elastischen und nichtelastischen Gallerten nur auf die entsprechenden Zustände, nicht aber auf chemische Individuen selbst. Eine akustische Prüfung von gespannten Zellulosefäden und -filmen in verschiedenen Quellungszuständen (mit Hilfe von Lautverstärker usw.) wäre übrigens eines Versuches wert.

Darf ich hier noch einige Bemerkungen allgemeinerer Natur anknüpfen: Herr Kratky und Herr Hermans haben sowohl für Zellulose wie für Kautschuk eine Netzstruktur postuliert, und man wird beiden Kollegen durchaus zustimmen, daß wir mit dieser Annahme erheblich weiter kommen. Diese dreidimensionale Netzstruktur ist dabei eine Strukturform von größerer Stabilität und von einem höheren Ordnungsgrad als z. B. die von Herrn Horst Müller für Polystyrol angenommene Filzstruktur. Auch die Herren Wöhlisch, Küntzel und Elöd haben in ihren Vorträgen ähnliche Strukturformen erwähnt, und besonders im Falle der Zellulose und des Kautschuks sind in den letzten Jahren, z. B. von Frey-Wyssling und Houwink analoge Texturen wiederholt vorgeschlagen worden. Nachdem das starre Stäbchen Staudinger's als charakteristisches Strukturelement lyophiler Kolloide nun wohl endgültig abgelehnt und durch den Haller'schen Faden, d. h. durch eine bewegliche, mit Drehbarkeit und innerer Brown'scher Bewegung begabte Fibrille ersetzt worden ist, findet man also bei sehr verschiedenen Autoren und sehr verschiedenen Systemen das Mizellar- oder Molekularnetz als eine wesentliche Strukturform dieser Kolloide (und besonders ihrer Gele) diskutiert. Unter diesen Umständen erscheint daher ein kurzer historischer Überblick und eine Zusammenstellung solcher natürlich stets schematisch zu wertender bildlicher Darstellungen von Mizellar- und Molekularnetzen zeitgemäß.

Vielleicht ist es manchen Zuhörern unbekannt, daß solche Netzstrukturen schon vor 15 Jahren als charakteristische Texturen des Kautschuks, aber auch anderer verwandter Gele vorgeschlagen und ziemlich ausführlich diskutiert worden sind, und daß bereits 1926 auch der heute so viel diskutierte Begriff des „Molekülnetzes" in die Diskussion eingeführt wurde. In den folgenden Figuren zeigt Fig. 1a, 1b, 1c und Fig. 2 die schematischen Netzstrukturen, die ich selbst vor 15 Jahren (Kolloid-Z. **40**, 58, 1926) als wesentlich u. a. für das Kautschukgel vorgeschlagen habe, im besondern wesentlich auch für das Zustandekommen des Röntgeneffektes bei der reversiblen Dehnung. Zu bemerken ist, daß in diesem Schema ausschließlich der schematischen Einfachheit halber die Netzfäden geradlinig gezeichnet wurden. Dies ist von späteren Autoren (z. B. auch noch von W. Wittstadt, Z. Elektrochem. **45**, 214, 1939) gelegentlich mißverstanden worden insofern, als man mir die Staudinger'sche Auffassung von starren Stäbchen unterstellte. Diese Auffassung habe ich nicht nur

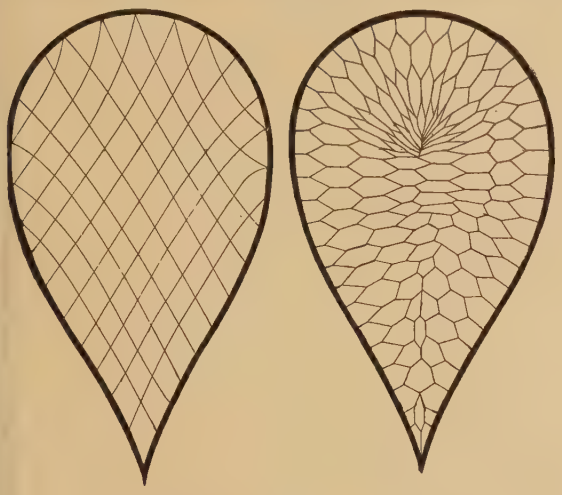


Fig. 1a

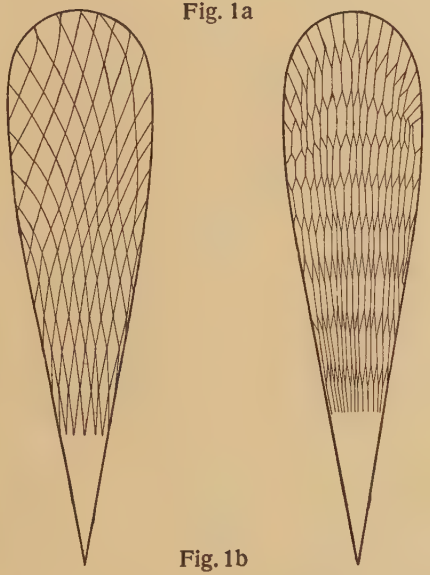


Fig. 1b

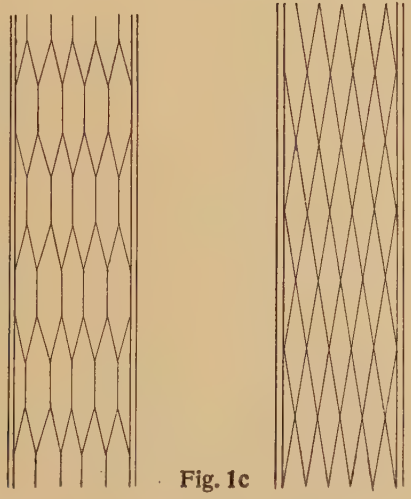


Fig. 1c

Fig. 1 (a, b, c). Wo. Ostwald 1926 (Kautschuk).

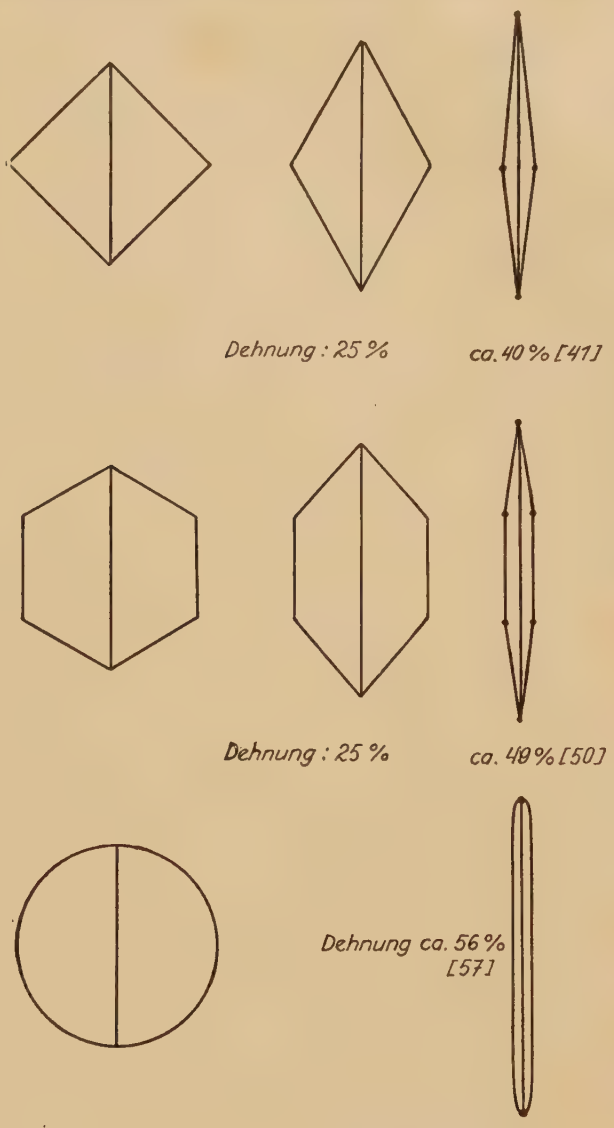
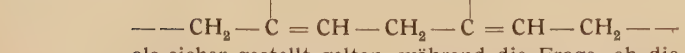


Fig. 2. Wo. Ostwald 1926 (Kautschuk).

niemals geteilt, sondern es war ja gerade mein damaliger Schüler W. Haller, der 1931 (Kolloid-Z. **56**, 257) die, der Staudinger'schen Ansicht gerade entgegengesetzte Auffassung der beweglichen Fäden zum ersten Male entwickelte. Nicht nur wurde damals (1926) von der eigenen Elastizität des Netzwerkes gesprochen (z. B. loc. cit., S. 64), sondern ich habe auch sofort, als mir dies Mißverständnis bekannt wurde, hervorgehoben (z. B. Kolloid-Z. **69**, 339, 1934; **80**, 375, 1937), daß die in der Zeichnung geradlinig wiedergegebenen Fäden durchaus nicht starre Stäbchen, sondern bewegliche und geknäuelte Haller'sche Fäden darstellen sollten, die bei der Dehnung sich zunächst strecken und dann erst die bis zur röntgendichten Packung erforderliche Annäherung und Ordnung erfahren. Im übrigen wird in meiner Arbeit (1926), soweit mir bekannt, zum ersten Male ausführlich von einem „Molekül- oder Mizellarnetz"

gesprochen (loc. cit.) und die erstere Möglichkeit folgendermaßen ausgeführt:

„Von der chemischen Seite kommend würde bekanntlich ein langgestrecktes Molekül diese Annahme [Gelatinierung durch Netzbildung; vgl. die gleichlautende Auffassung von Herrn Hermans in voranstehendem Vortrag; Wo. Ostwald 1941] begünstigen. In der Tat kann als Ergebnis der neueren Konstitutionsforschung die allgemeine Form



als sicher gestellt gelten, während die Frage, ob die Endglieder sich zu einem Ring schließen oder offen sind, noch nicht [1926] beantwortet werden kann. Derartige Isoprenketten bzw. ihre Polymere würden chemisch also durchaus stäbchenförmigen Molekülen bzw. Mizellen entsprechen. Ja es liegt nahe, das theoretisch angenommene Molekular- oder Mizellarnetz des Zellinhalts von der chemischen Seite aus kommend direkt als aus solchen Isoprenketten aufgebaut sich vorzustellen, derart, daß mit Hilfe der endständigen Restvalenzen sich drei (bei hexagonaler Maschenform) oder vier (bei rhombischer Maschenform) solcher Ketten zusammenschließen. In der schematischen Figur 1 und 2 würden die einzelnen Striche der Maschen in diesem Sinne direkt als solche Isoprenketten[1]) aufzufassen sein, wobei die Frage, ob auch eine Verdickung der Ketten durch parallele Anlagerung derselben möglich ist, noch zu erwägen wäre. Bedenkt man, daß die Kräfte, durch welche Kristalle zusammengehalten werden, im Wesen die gleichen sind wie die innerhalb eines Moleküls sich betätigenden Kräfte, so ist die obige Vorstellung (eines Molekularnetzes) gar nicht so phantastisch, wie sie vielleicht im ersten Augenblick erscheint."

Nachdem die damals „phantastisch" erscheinende, zum ersten Male eingeführte Idee eines Molekularnetzes heute allgemein angenommen zu sein scheint, möchte ich noch bemerken, daß mir alle Konsequenzen, die Herr Hermans aus seinen schönen Versuchen ableitet, gerade ebensogut begründet erscheinen, wenn man statt Einzelfädenmoleküle z. B. vielfache, d. h. „verdickte" Fäden = Mizellen annimmt. Von solchen „verdickten" Fäden hat ja gerade bei der Zellulose Herr Heß soeben gesprochen und sie uns im elektronenoptischen Bild als „Grundfibrillen" vorgeführt. Noch besser erschiene es mir, überhaupt auf das Ausspielen von Molekül- und Mizellbegriff gegeneinander zu verzichten, mindestens dann, wenn man nicht vorher genau definiert, was man unter beiden Begriffen verstehen will. Denn, daß in einer Viskoselösung oder in einem Zellulosefaden Moleküle ≙ Hauptvalenzeinheiten „vorhanden" sind, wird niemand bestreiten, und die Feststellung, daß eine Viskoselösung „eine molekulare Lösung" und ein Zellulosefaden ein „molekulares System" in diesem Sinne sind, erscheint von nicht leicht zu überbietender Trivialität. Der Schwerpunkt der Frage liegt aber ganz wo anders. Das Problem besteht in der Frage, wie groß diese Hauptvalenzeinheiten sind und in welchem Maße sie frei, d. h. unabhängig voneinander auftreten, wobei noch zu unterscheiden ist zwischen chemischen, sterischen, mechanischen, elektrischen u. a. Freiheiten bzw. Bindungen, entsprechend der Mannigfaltigkeit der zwischen den Teilchen auftretenden möglichen Kräfte. Umgekehrt ist es zum mindesten willkürlich, nur röntgenoskopisch ansprechende Gebilde als „kristallin" zu bezeichnen oder gar zu folgern: Alles, was sich nicht mit Röntgenstrahlen (der üblichen Wellenlänge!) als geordnet erweist, ist „molekular" (siehe H. L. Bredée, Kolloid-Z. **94**, 81, 1941). Man denke z. B. an Eiweißkristalle. Auch die Gleichsetzung von Micell = kristallines Teilchen führt ohne gleichzeitige Größenangabe ad absurdum. Es müßten sonst Herr Hermans und Herr Bredée auch einen makroskopischen Diamanten ein „Mizell" nennen, und was wäre dann die Bezeichnung für ein, z. B. mit der Kolloidmühle hergestelltes, mindestens theoretisch mögliches „Diamantenhydrosol". Diese Beispiele zeigen, wie notwendig scharfe Begriffsbestimmungen zu Anfang aller Diskussionen über Molekular- und Mizellartheorie sind.

Zu den Figuren ist zu bemerken, daß in Fig. 1 und 2 die geradlinig gezogenen Fäden also keineswegs als starre Stäbchen, sondern als in sich gekrümmte bewegliche Haller'sche Fibrillen aufgefaßt werden sollen, die erst bei größeren Dehnungsgraden geradlinig ausgezogen und einander röntgendicht genähert werden. Die Beziehungen zwischen Dehnungsgrad (d. h. also der Winkeländerung der Netzmaschen bis zur praktisch vollständigen Gleichrichtung) und den optischen Erscheinungen, insbesondere aber das Auftreten einer Zerreißgrenze bei Überschreitung einer maximalen Netzspannung, ausführlich diskutiert an der angegebenen Stelle, zeigt Fig. 2 schematisch. Bekanntlich haben die Herren Kratky und Hermans gerade diese quantitativen Beziehungen zwischen Dehnungsgrad und anderen Eigenschaften neuerdings besonders eingehend studiert.

Ein Jahr nach dieser Veröffentlichung und ohne auf sie Bezug zu nehmen publizierte Bungenberg de Jong (Z. physik. Chem. **130**, 207, 1927) u. a. die in Fig. 3 und 4 wiedergegebenen Schemata zur Veranschaulichung der Gelbildung bei der Viskose. In Fig. 3 stellt das Teilchen D ein noch „junges", d. h. nach Bungenberg de Jong's Ansicht „noch schwach bzw. nicht allseitig hydratisiertes" Teilchen dar, während C, B und A zunehmend stärker hydratisierte Teilchen versinnbildlichen, entsprechend der Anschauung von Bungenberg de Jong, daß die Gelatinierung mit einer zunehmenden Hydratisierung der ganzen Teilchenoberfläche verknüpft ist. Fig. 4 gibt dann den Fall wieder, daß es sich nicht um kugelförmige, sondern um stäbchenförmige Teilchen handelt. Die „Hydratationszentren" sind durch kleine Kreise gekennzeichnet.

Im Jahre 1928, als sich unsere Versammlung in Hamburg schon einmal mit der Struktur der Gele befaßte (Kolloid-Z. **46**, 248, 1928), erörterte ich den Begriff der „Trichosphaeriten", d. h. annähernd kugeliger Strukturelemente, die aus zentral vereinigten molekularen, mizellaren oder noch gröberen Fäden zusammengesetzt sind, trivial ausgedrückt, igel- oder distelförmige Strukturbausteine. Das Schema des Glykogens, das neuerdings von H. Staudinger und E. Husemann angegeben wurde (siehe z. B. J. prakt. Chem. **156**, 4, 1940), ist nichts anderes als ein solcher eukolloider Trichosphaerit. Auch das Hartley'sche Kugelmizell in Seifenlösungen ist

[1]) Wobei die netzförmige Verknüpfung der Ketten durch Nebenvalenzen (gegenüber den Hauptvalenzen innerhalb der Kette) also eine lockere wäre, und diese Bindungsstellen gleichsam als „chemische Gelenke" aufgefaßt werden könnten [1926]. („Haftpunkte" nach Frey-Wyssling [1941].)

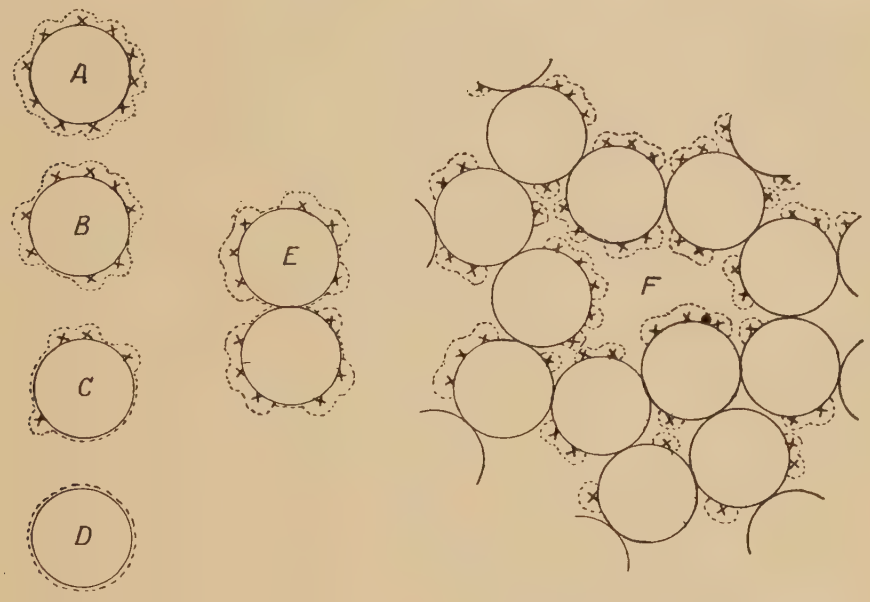


Fig. 3. Bungenberg de Jong 1927 (Viskosegel).

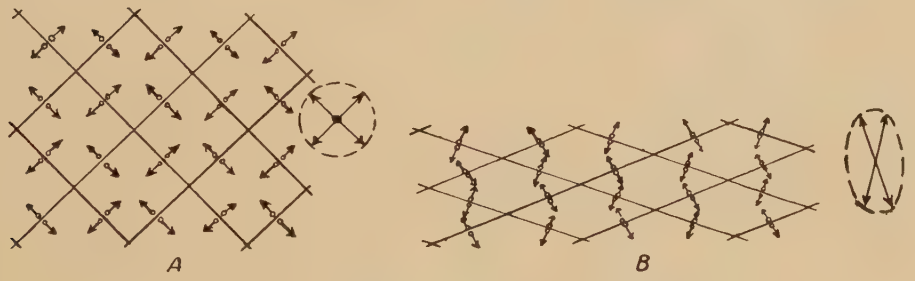


Fig. 4. Bungenberg de Jong 1927 (Viskosegel).

ein solcher Trichosphaerit. 1930 entwickelten dann Abitz, Gerngroß und Herrmann (z. B. Z. physik. Chem. Abt. B **10**, 371, 1930) das dem Trichosphaeriten eng verwandte Schema des sogenannten „Fransenmizells", also eines zentral verfestigten und zentral hochgeordneten bzw. hier sogar kristallisierten Fadenbündels, dessen Ausläufer zunächst als frei angenommen wurden. Später haben Abitz, Gerngroß und Herrmann auch eine Verknüpfung dieser Fransenmizellen zu einem „räumlichen Fachwerk", also in Übereinstimmung mit mir zu einem Netz angenommen (Kolloid-Z. **60**, 276, 1932). Fig. 5 zeigt Ihnen das Schema für Gelatine (links) und Kollagen (rechts).

Ziemlich weitgehend definierte „Molekularnetze" genau in dem 1926 von mir gegebenen Sinne hat dann ab 1933 W. F. Astbury für Proteine und Keratine angegeben (vgl. den Überblick von Astbury auf der Kolloidtagung in Hannover, Kolloid-Z. **69**, 341, 1934). In Fig. 6 haben sie das Astbury'sche Schema eines „Keratinrostes" in Strichzeichnung, in der darunterstehenden Fig. 7 dasselbe Schema in chemischen Symbolen. Das sind in der Tat typische Molekularnetze in meinem Sinne, wobei es hier von sekundärer Bedeutung ist, ob die Einzelheiten heute noch stimmen.

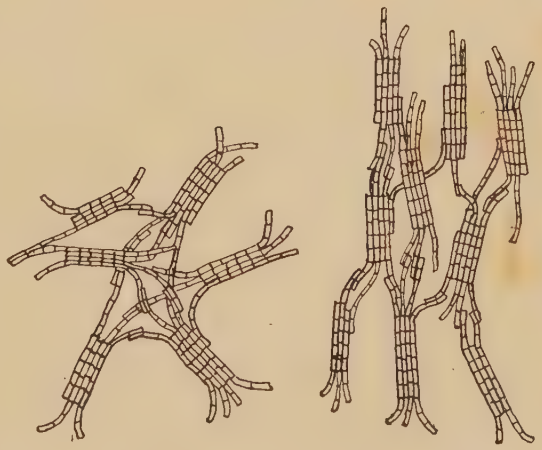


Fig. 5. Abitz, Gerngroß, Hermann, 1930 (Gelatine, Kollagen).

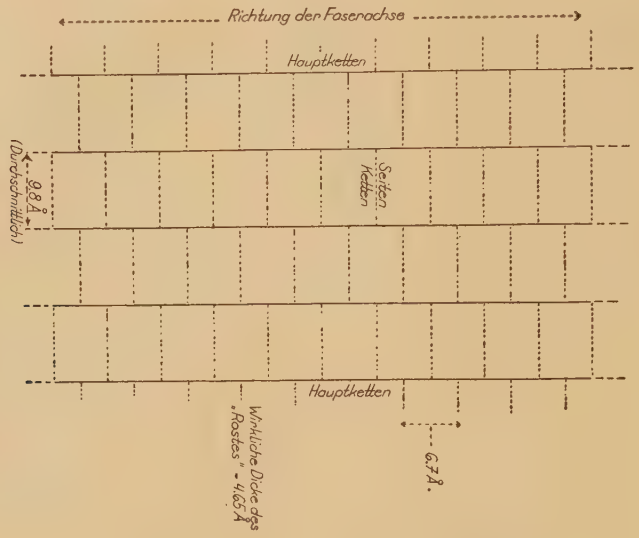


Fig. 6. Astbury 1933 (Keratin).

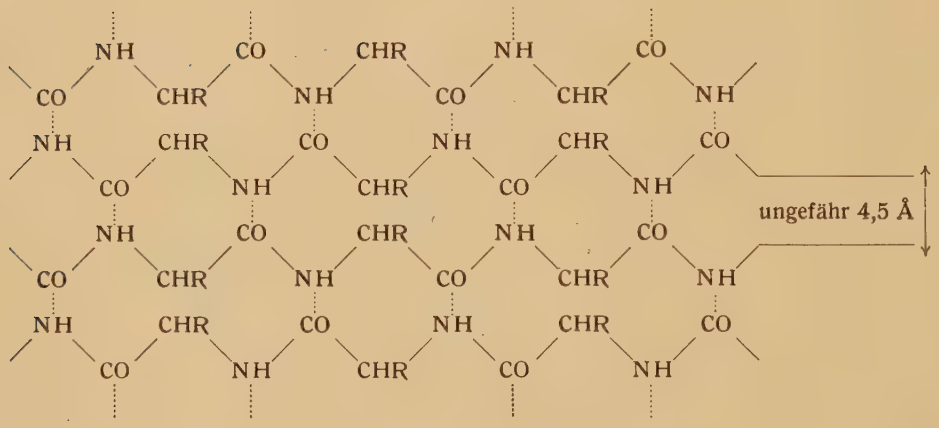


Fig. 7. Astbury 1933 (Keratin).

Für Zellulose ist dann diese Vorstellung zusammenhängender Mizellen oder Moleküle bekanntlich etwa ab 1936 von Frey-Wyssling übernommen und auf breiter Grundlage weiter entwickelt worden (vgl. den zusammenfassenden Vortrag auf der Kolloidtagung in Stuttgart, Kolloid-Z. **85**, 150, 1938). Fig. 8 gibt das bekannte Schema wieder, das dann im Laufe der letzen Jahre verschiedene Modifikationen erfahren hat. So zeigt Fig. 9 ein von Herrn Kratky 1938 gegebenes Schema eines Zellulosefadens, in dem die stark ausgezeichneten, jeweils parallelen Teile der Fadenmoleküle die „kristallisierten Bereiche" oder die „Mizellen" darstellen. Noch interessanter ist vielleicht Fig. 10 von Herrn Kratky (aus Z. Papier **1938**, 4), welche das Schema eines solchen Mizellarnetzes bei sukzessiver Dehnung anzeigt. Man vergleiche diese Fig. 10 mit der zu Anfang gezeigten Fig. 1. Fig. 11 gibt das noch neuere Schema von R. Hosemann (Z. Elektrochem. **46**, 535, 1940), in dem die „kristallinen Bereiche" oder „Mizellen" als Rotationsellipsoide hervorgehoben werden, ein Schema, das gegenüber den früheren nicht allzuviel Neues bringt. Dasselbe gilt für das kürzlich publizierte Schema von K. H. Meyer und van der Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 359 (1941).

In den folgenden Figuren kommen wir wieder zu den Texturbildern des Kautschuks zurück. Fig. 12 gibt das kürzlich veröffentlichte Schema von R. Houwink (Kolloid-Z. **95**, 303, 1941). Die Erklärung steht darunter. Es gibt auch hier kristalline Bereiche, ferner Brücken d. h. Vernetzungsstellen („chemische Gelenke" nach meiner Nomenklatur), beim vulkanisierten Kautschuk auch Schwefelbrücken, wie sie C. O. Weber schon vor 32 Jahren (Chemistry of India Rubber **1909**) sehr klar angenommen hatte, usw. Vielleicht erscheint in dem Houwink'schen Schema das Moment der Unordnung etwas überbetont.

Letzteres ist sicher nicht der Fall bei dem neuesten Schema der Textur von Guttapercha oder eines Butadienpolymerisats nach H. Staudinger (J. prakt. Chem. **157**, 173, 1941). Staudinger bemerkt dazu: „Das allgemeine Aufbauprinzip des Kautschuks und des Polybutadiens ist natürlich das

Fig. 8. Frey-Wyssling 1936 (Zellulose).

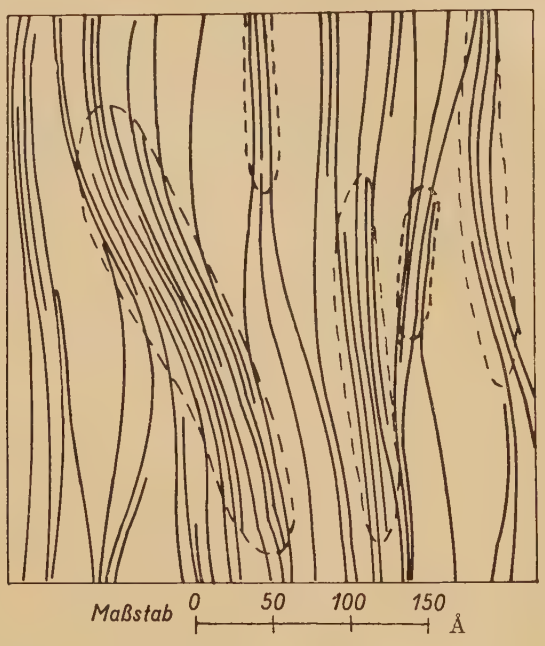


Fig. 11. Hosemann 1940 (Zellulose).

Fig. 9. Kratky 1938 (Zellulose).

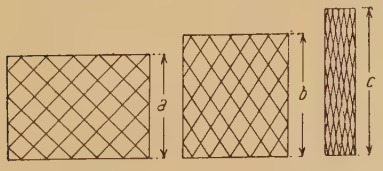


Fig. 10. Kratky 1938.

a) Rohkautschuk

b) Vulkanisierter Gummi

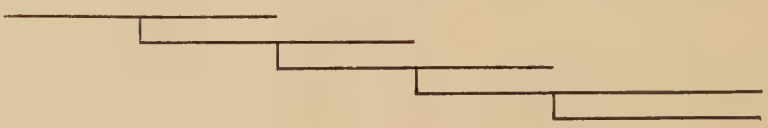
Fig. 12. Houwink 1941 (Kautschuk).
(Zeichenerklärung zu Fig. 12 siehe Seite 324.)

Zeichenerklärung von Fig. 12 auf Seite 323:

K = Kristallit.
B = Brücke (z. B. durch Zyklisierung).
$\overset{+}{S}$ = Schwefelbrücke ($\pm$ bedeutet polar).
$\overline{\pm}$ = Polare Gruppe auf dem Kautschukmolekül (durch Oxydation oder durch intramolekulare Schwefelbrücken).
$\oplus$ = Polare Gruppe in den Nebenbestandteilen (z. B. in den Proteinen).
$\ominus$ = Elektron.
$\overset{+}{I}$ = Ion.
E = Stelle mit hoher dielektrischer Konstante.

gleiche" (loc. cit., S. 173). Es ist ein weiter Weg zwischen dem Bündel von Holzstäbchen, das uns H. Staudinger auf der Kolloidversammlung in Frankfurt 1930 als Modell des Kautschuks wie anderer Eukolloide zeigte, und dem hier (Fig. 13) wiedergegebenen Schema einer grundsätzlichen Verzweigung der wohl auch nach Staudinger heute nicht mehr starren Stäbchen. Wenn derartig verzweigte Teilchen nach Staudinger schon in Lösung bei äußerster Verdünnung auftreten, so muß diese Verzweigung sich im Gel offenbar noch weiter entwickeln und schließlich ebenfalls ein Netz ergeben. Ich glaube, daß man also auch in diesem Fall die älteren Anschauungen des

Schematische Darstellung eines Makromoleküls von Guttapercha



Schematische Darstellung eines Makromoleküls eines Butadienpolymerisates

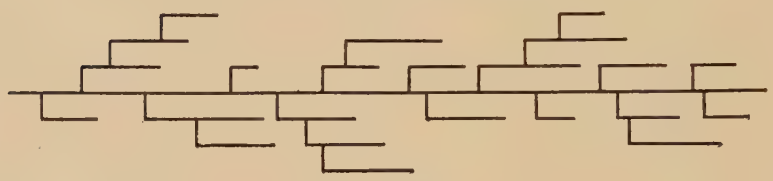


Fig. 13. Staudinger 1941 (Kautschuk).

Kolloidchemikers nicht als „überholt", wie Staudinger meint, sondern umgekehrt als von ihm „wiederholt" bezeichnen darf.

Der Vollständigkeit halber sei zum Schluß nochmals die von Herrn Hermans in seinem Vortrag gegebene schematische Fig. 14 vorgeführt, deren Vergleich mit der obenstehenden Fig. 2 vielleicht von Interesse ist. Dies Schema steht in der Betonung des Ordnungsprinzips zwischen dem von Houwink und meinem eigenen.

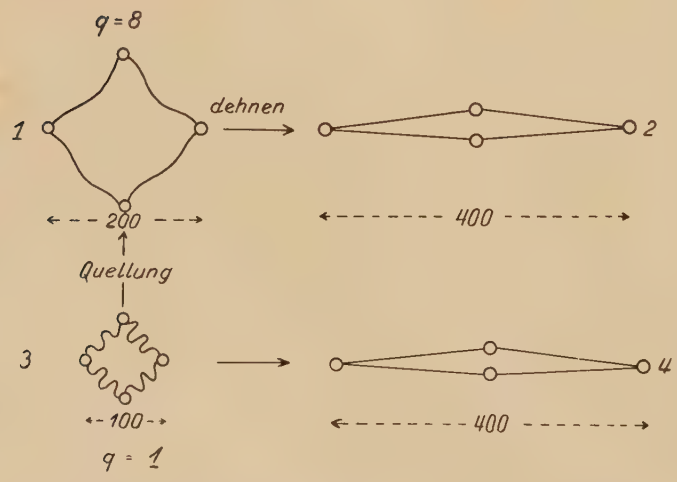


Fig. 14. Hermans 1941 (Kautschuk, Zellulose).

Zusammenfassend erscheint der Begriff des 1926 von mir vorgeschlagenen „Molekular- oder Mizellarnetzes" im Laufe der Zeit von so vielen Fachgenossen zum Teil auf durchaus eigenen Wegen nochmals vorgeschlagen und geprüft, daß man mit einiger Sicherheit in ihm eine für viele, speziell für elastische Gele charakteristische Texturform erblicken kann.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß auch bei den depolymerisierenden bzw. allgemeiner: dispergierenden Wirkungen des Ultraschalls in manchen Fällen Netzstrukturen eine Rolle zu spielen scheinen. Die Zerreißung eines dreidimensionalen Netzwerkes ist offenbar leichter als die Zerreißung isolierter Fäden, oder gar Stäbchen, auf die nach dem Vorgange H. Staudinger's die Mehrzahl der Fachgenossen ihr Augenmerk zu beschränken scheint. Das merkwürdige Auftreten z. B. eines Maximums der Dispergierung bei mittlerer Solkonzentration könnte möglicherweise dadurch zustande kommen, daß einerseits die Netzbildung zunimmt mit steigender Konzentration, und damit zunächst auch der Dispergierungseffekt. Gleichzeitig nimmt aber mit der Konzentration auch die Zerreißfestigkeit des Netzwerkes zu, eine der Dispergierung also entgegengesetzte Wirkung steigender Konzentration, so daß bei mittleren Werten von Konzentration, Ausbildung des Netzwerkes und Zerreißfestigkeit ein Optimum der Dispergierung zu erwarten wäre. Ist einmal das Auftreten von Netzstrukturen als wesentlich erkannt, so werden diese Strukturen nicht nur bei mäßigen Deformationen, sondern auch bei extremeren mechanischen Beanspruchungen wirksam werden. Selbstverständlich muß hier auch an die noch

ziemlich unklare Theorie der Strukturviskosität gedacht werden, besonders an die Fälle, die Herr Philippoff vorläufig als „zerstörte Gallerten" bezeichnet. Ein durch Fließen deformierbares (und evtl. nach dem Zerreißen sich regenerierendes) Netzwerk würde sich variierendem Schergefälle gegenüber in einer ganzen Anzahl von Eigenschaften wie ein Sol mit Strukturviskosität verhalten und damit zu der Annahme von „retikularen Solen" führen.

Hermans (Ginneken):

Zu den interessanten historischen Ausführungen von Herrn Prof. Wo. Ostwald sei es mir gestattet noch folgendes zu sagen:

Das wesentliche Element in den neuerdings, anläßlich Untersuchungen über Deformationsvorgänge, wieder in den Vordergrund gerückten „Netz"-Vorstellungen scheint mir zu sein, daß die anisodiametrischen Feinbauelemente (einerlei, ob damit Molekülfäden oder übermolekulare fibrilläre Gebilde gemeint sind) zum Teil beweglich zueinander angeordnet sind, zum Teil aber — und zwar an bestimmten Stellen —, relativ fest miteinander verbunden bleiben. Diese Stellen kann man nach einem zweckmäßigen Vorschlag Frey-Wysslings vorläufig als die „Haftpunkte" bezeichnen.

Diese Haftpunkte spielen bei der Theorie der Deformation dann insofern eine ausgezeichnete Rolle, daß man ihnen ein unverändertes Weiterbestehen zuschreibt, während die Lage bzw. Konfiguration der dazwischen liegenden Strukturelemente beim Deformationsvorgang tiefergreifenden Wandlungen unterliegen. Durch solche Vorstellungen wird auch erst die direkte bzw. indirekte Reversibilität eines Deformationsvorganges verständlich. Völlig reversible Deformationen, wie z. B. vulkanisierter Kautschuk, sind überhaupt nur denkbar unter Zuhilfenahme durchgehender räumlicher Netze[1]).

Die Netzvorstellungen sind zu betrachten als Gegenstück zu dem ehemals für Zellulose öfters postulierten Aneinanderabgleiten der Teilchen (micellares bzw. molekulares Fließen) bei Deformations- und Orientierungsvorgängen. Man könnte sagen, daß — in Erweiterung einer von W. Kuhn eingeführten Nomenklatur — hier „Mikrofließen" an die Stelle von „Makrofließen" gekommen ist. Für die spezielle bildmäßige Deutung bleibt dann weiter noch eine ganze Reihe von verschiedenen Möglichkeiten offen.

Daß in anderen Fällen aber auch Makrofließen durchaus anzunehmen ist, scheint außer Zweifel zu stehen (z. B. beim unvulkanisierten Kautschuk, bei Kaseinfäden usw.). Es ist daher auch mit Übergangsfällen zu rechnen.

Es ist vielleicht nützlich, noch auf ein Paar heikele Fragen, die sich bei den Netzvorstellungen gleich ergeben, besonders hinzuweisen.

1. Mit räumlichen Netzen kann man Auf- und Entquellungen in starkem Ausmaß nicht wiedergeben, ohne daß ganz spezielle und in ihren Konsequenzen weitreichende zusätzliche Annahmen eingeführt werden. Man versuche einmal, sich die Entquellung eines 1000—2000 Proz. gequollenen Xanthogenatgels[2]) an Hand des Netzbildes von Bungenberg de Jong (siehe Fig. 3 und 4 in den Bemerkungen Wo. Ostwald's) vorzustellen.

[1]) Siehe J. M. Burgers, First Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1935), S. 98.

[2]) Solche Quellungsgrade sind hier als ganz normal zu betrachten.

2. Es ist in manchen Fällen schwer verständlich, welcher Art die deformationsbeständigen Haftpunkte sein sollen. Es ist z. B. noch ziemlich rätselhaft, was man sich dabei in aus Lösungen frisch hergestellten hochgequollenen Zellulosegelen, die sich deformatorisch durchaus netzartig verhalten, vorzustellen hat, wie auch überhaupt der feste Zusammenhang und die hohe Dehnbarkeit dieser Gebilde Staunen erregen.

Kratky (Berlin): Zu den interessanten Ausführungen von Herrn Hermans möchte ich mir im Hinblick auf unsere eigenen Ergebnisse einige Bemerkungen gestatten:

1. Der Unterschied zwischen dem Hermansschen v_t und unserer aus der Theorie der affinen Verzerrung sich ergebenden Größe v_a ist nicht so sehr erheblich. Es erklären auch beide Formalismen die raschere Orientierung bei höherer Quellung. Da wir unter Verwendung von v_a nicht nur den Orientierungsverlauf der Mizellachsen, sondern auch den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von Blättchenebene und Seitenebene so gut wiedergeben konnten, glauben wir darin das natürliche Dehnungsmaß gefunden zu haben. Es bezieht sich auf die Orientierung der starren Teilchen, der Mizellen. Möglicherweise hängt die vor allem aus der Quellungsanisotropie abgeleitete Größe v_t mit den Vorgängen in den amorphen Bereichen zusammen. Es können also die Größe v_a und v_t nebeneinander ihre Berechtigung haben.

2. Herr Hermans hat erwähnt, daß bezüglich der Frage, ob bei der Dehnung hochgequollener Zellulose eine Kristallisation erfolgt, noch keine klare Entscheidung erzielt werden konnte. Ich möchte ergänzend bemerken:

a) Die Versuche von Kargin und Michailow scheinen mir nicht durch so ausreichende röntgenographische Daten belegt, als daß sie zu quantitativen Schlußfolgerungen berechtigen würden.

b) Nach den Angaben von Mark erfolgt eine Zunahme des kristallinen Anteils beim Dehnen um höchstens 50 Proz.

c) Nach unseren eigenen Messungen erscheint ein schwacher Anstieg der Menge des kristallinen Anteils, um etwa 20 bis 30 Proz. möglich, jedoch nicht sicher erwiesen. Jedenfalls erfolgt bei der Deformation in erster Linie eine Orientierung der bereits vorhandenen Kristalle, in zweiter Linie vielleicht ein verhältnismäßig geringfügiger Zuwachs weiterer kristalliner Bereiche.

3. Die molekulare Betrachtungsweise von Hermans stellt an sich keinen Widerspruch zu der von uns bevorzugten mizellaren dar. Wir haben den Verlauf der Orientierung der kristallinen Teilchen in den Vordergrund gestellt, weil wir diesen röntgenographisch exakt verfolgen können und damit eine gesicherte Basis für alle weiteren Betrachtungen gewinnen. Andererseits erscheint die von Hermans entwickelte Methode der Quellungsanisotropie in einem engeren Zusammenhang mit den Vorgängen innerhalb der amorphen Bereiche zu stehen, so daß es natürlich ist, wenn Hermans diese diskutiert.

Heß (Berlin): Ich möchte Herrn Hermans fragen, ob nicht bei der molekulartheoretischen Deutung der von ihm beobachteten Deformationserscheinungen auch die Wechselwirkung zwischen den Kettenmolekülen und dem Quellmittel berücksichtigt werden muß, die sich gerade bei der Zellulose in zahl-

reichen Beispielen sehr exakt nachweisen läßt. Die große Bedeutung der Weichmacher zeigt, daß dieser Einfluß besonders auch bei den mechanischen Eigenschaften eine bedeutsame Rolle spielt. Ich erinnere z. B. an die beträchtliche Wirkung von Glyzerin auf die Eigenschaften des Transparits, der nur bei Gegenwart dieses Weichmachers die für hochmolekulare Stoffe charakteristischen mechanischen Eigenschaften aufweist, bei Abwesenheit von Glyzerin (und Wasser) aber spröde und pulverisierbar ist.

Hermans (Ginneken/Holland), Schlußworte:

Zu Kratky. Ich bin mit Herrn Kratky völlig einverstanden, daß unser Problem mehrere Aspekte bietet und halte daher eine Beleuchtung von mehreren Seiten für besonders vorteilhaft.

Nach unserer Fühlungsnahme über die Verteilung des Vortragsstoffes habe ich mit Absicht die molekulare Betrachtungsweise insbesondere hervorgehoben. Sie steht tatsächlich nicht in Widerspruch zu den soeben mitgeteilten interessanten neuen Versuchsergebnissen von Kratky und Mitarbeitern.

Die zur Deutung sämtlicher Beobachtungen schließlich geeignetsten theoretischen Formulierungen werden sich künftighin wohl herauskristallisieren.

Ob die mit den Volumveränderungen während der Dehnung in Beziehung stehende Theorie der affinen Verzerrung in allen Fällen auch eine quantitative Deutung der rascheren Orientierung bei höherer Quellung zuläßt, scheint mir auf Grund eines umfangreicheren (noch unveröffentlichten) Versuchsmateriales noch zweifelhaft. Daß aber diese Volumveränderungen ebenfalls zu brücksichtigen sind, glaube ich übrigens bestätigen zu können.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß allenfalls eine auf direktem Wege realisierbare Dehnbarkeit von Zellulosepräparaten bis über 200 Proz. neuerdings sichergestellt wurde.

Zu Heß. Die Bemerkung von Herrn Prof. Heß trifft völlig zu. Das Quellungsmittel hat einen sehr erheblichen Einfluß auf das deformatorische Verhalten. Das übliche Quellungsmittel Wasser verhält sich bei der Zellulose wie ein wirksamer Weichmacher; bei seiner Abwesenheit wird Zellulose steif und spröde. Ich verweise auf die Hinweise am Schluß meines Vortrages über das gänzlich veränderte Verhalten von Zellulosegelen, wenn in ihnen das Wasser durch organische Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol, ersetzt worden ist. Eine Erweiterung diesbezüglicher Untersuchungen ist geplant. Die spezifische Wirkung des Wassers ist auch in der Praxis schon längst erkannt worden und wird z. B. in den sogenannten „Feuchtcones" für die Strumpfindustrie ausgenützt.

Zu Weltzien. Tatsächlich sind die von uns verwendeten isotropen Fäden als praktisch homogen zu betrachten. Die typischen Gegensätze zwischen Haut und Kern, wie man sie bei vielen technischen Viskosefasern antrifft, sind hier nicht vorhanden.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Die Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol.

Von F. H. Müller (Leipzig). (Eingegangen am 24. Juli 1941).

Einleitung:

Zahlreiche hochmolekulare Stoffe bestehen aus Kettenmolekülen, die miteinander zu wattebauschähnlichen Strukturen verschlungen und verfilzt sind. Deformiert man derartige Substanzen, so erhalten die einzelnen Kettenteile im Mittel eine bevorzugte Orientierung, die zu Eigenschaftsänderungen oder zum Auftreten neuer Eigenschaften führt. Im folgenden sollen Zusammenhänge derartiger Ordnungseffekte mit den Eigenschaftsänderungen einer näheren Betrachtung unterzogen werden, und zwar auf Grund einer für alle diese Fälle gleichermaßen anwendbaren besonders zweckmäßigen und neuen quantitativen Formulierung.

a) Gestalt eines Fadenmoleküls.

Betrachten wir das einzelne Fadenmolekül etwas näher. Da es in seiner Kette viele Stellen enthält, an denen um die Valenzbindung freie oder weitestgehend freie Drehbarkeit herrscht, kann es nicht starr sein (Fig. 1). Seine Gestalt ist mehr oder weniger nur statistisch bestimmt. Natürlich wird eine solche Knäuelfähigkeit graduell sehr verschieden ausfallen, je nachdem, ob mehr oder weniger drehbare Valenzen in die Kette eingebaut sind oder nicht. Bei der Zellulose etwa,

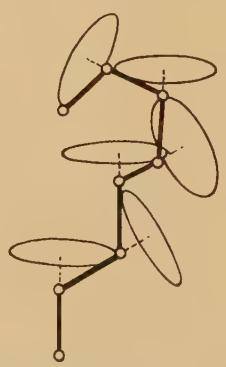


Fig. 1. Beispiel eines Stückes einer Kette mit freidrehbaren Valenzen.

bei der pro Å Kettenlänge gerechnet weniger frei drehbare Valenzen eingebaut sind als beim Polystyrol oder Polyisobutylen, wird sie wesentlich

herabgesetzt sein*). Trotz dieses steiferen Baues aber, der übrigens durch das Auftreten sterischer Behinderungen infolge zwischenmolekularer Kräfte längs der Kette verstärkt werden kann, gilt auch für das einzelne freie Zellulosemolekül, wie es etwa in einer vollkommenen Lösung vorliegt, die geknäuelte Gestalt. Die Knäuelung ist nur weniger ausgeprägt, als man es für den idealen Fall erwarten muß[1]). Wir können damit für das Weitere annehmen, daß jedes einzelne, freie Fadenmolekül eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Knäuelung zeigt.

b) Kuhn'sche Formulierung der elastischen Deformation, Konstellationsisomerie.

W. Kuhn[2]) hat versucht, quantitative Abschätzungen über die Gestaltsisomerien dieser molekularen Ketten auf Grund statistischer Betrachtungen zu gewinnen. Seine Rechnungen haben schließlich neben anderen Folgerungen zu einer Formel geführt, die den Elastizitätsmodul für Wattebausch-Strukturen als Funktion der Temperatur und der mittleren Kettenlänge bzw. Verhakungsdichte angibt[3]). Damit war eine quantitative Fassung der thermodynamischen Theorien von Wöhlisch, Meyer und Mark[4]) erreicht.

Die Kuhn'sche Rechnung geht von einer Statistik über die mögliche Gestalt eines einzelnen Kettenmoleküls aus: Die wahrscheinlichste, d. h. unter gegebenen Nebenbedingungen am häufigsten realisierbare Form ist die von der Natur im entspannten Zustand angenommene. Bei mechanischen Deformationen gehen diese wahrscheinlichsten Formen in weniger wahrscheinliche über, und nach Aufhören der deformierenden Kraft besteht damit die Tendenz, den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen. So läßt sich das hochelastische Verhalten durch diese Überlegungen quantitativ erfassen, falls man die Kuhn'sche Annahme akzeptiert, daß beim Verfilzen der Fadenmoleküle zur dichten Wattebauschstruktur die aus der Wahrscheinlichkeit erschlossenen Entropien der einzelnen Ketten sich einfach addieren.

c) Anwendbarkeit der Betrachtungen über Gestaltsisomerien auf andere Eigenschaften.

Wesentliche Schwierigkeiten ergeben sich jedoch, will man in gleicher Weise andere mit einer Deformation verbundene Eigenschaftsänderungen behandeln. So läßt sich auf dieser Grundlage z. B. die optische Doppelbrechung nicht erfassen, wenigstens nicht für den dichten molekularen Filz. Im Falle einer sehr verdünnten Lösung, so verdünnt, daß jedes Fadenmolekül von seinem Nachbarn noch unabhängig ist, könnte man vielleicht mit einer mittleren Orientierung der anisodiametrischen Knäuel im Strömungsgefälle rechnen und damit — schreibt man diesen eine der anisodiametrischen Form entsprechende optische Anisotropie zu — eine Doppelbrechung ableiten. Gerade diese Fälle entsprechen jedoch nicht den vorhandenen Versuchsbedingungen und sind überhaupt experimentell kaum zu verwirklichen. Für Polystyrol vom Polymerisationsgrad 1000 berühren sich die Moleküle schon bei Konzentration von mehr als 3 mg/ccm. Für höhere Konzentrationen oder die reine Substanz ist die Annahme einer Additivität der optischen Anisotropie im Gegensatz zu der Entropie völlig unzulässig. So lag es nahe, nach einer andersartigen Formulierungsmöglichkeit zu suchen.

Die im folgenden wiedergegebene Betrachtungsweise gestattet tatsächlich, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Sie ist gleichermaßen anwendbar auf optische, elastische und alle anderen mit einer Anisotropie der Orientierung der Kettenteile zusammenhängenden Fragen, und sie wurde zunächst gerade im Hinblick auf das optische Verhalten von deformierten Wattebauschstrukturen spez. am Polystyrol entwickelt und später auf die übrigen Erscheinungen angewendet[5]).

d) Raumrichtungsverteilung in molekularen Filzen und Netzen.

Gehen wir nämlich statt von dem ganzen Fadenmolekül von dem einzelnen Kettenstück oder sogar von dem einzelnen mono-

*) Es kommen bei Zellulose 0,19, bei Kautschuk 0,65, bei Polystyrol, Isobutylen oder Paraffin 0,8 frei drehbare Valenzen pro Å Kettenlänge.

[1]) Vgl. hierzu: K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie Bd. II (Leipzig 1940), 569ff.

[2]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934). Vgl. hierzu jedoch auch: E. Guth und H. Mark, Mh. Chemie **65**, 93 (1934).

[3]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).

[4]) E. Wöhlisch, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 (1926); K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim Acta **18**, 570 (1935); E. Guth und H. Mark, Mh. Chemie **65**, 93 (1934). Hierzu jedoch verschiedene Prioritätsstreitigkeiten, z. B. E. Wöhlisch, Helv. chim. Acta **12**, 1358 (1939) und K. H. Meyer, daselbst, S. 1361. Kolloid-Z. erscheint demnächst.

[5]) Man vgl. hierzu im einzelnen die kürzlich erschienene ausführliche Arbeit: F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 und 306 (1941), deren wesentlichste Konsequenzen in diesem Vortrag nochmals von neuem Gesichtspunkt aus zusammengefaßt dargestellt werden.

meren Rest aus und richten wir unser Augenmerk nicht auf die Gestalt der Ketten, sondern auf die Richtungsverteilung der monomeren Reste, so ist damit der wesentlichste Unterschied zwischen den hier entwickelten Überlegungen und den bisherigen Rechnungen gekennzeichnet. Der monomere Rest, nicht das gesamte einzelne Kettenmolekül, ist also der Grundbaustein, aus dem die Struktur zusammengefügt gedacht wird. Die Verknüpfung der Reste zu einer Kette tritt nur als sekundärer Faktor in Erscheinung, nämlich insoweit, als man ihn braucht, um einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Größe der mechanischen Deformation und dem erreichten Ordnungszustand herzustellen.

Man übersieht im Falle der Doppelbrechung die Verhältnisse am einfachsten an Hand einer Analogie. In einer Flüssigkeit sind die Moleküle im Mittel vollkommen ungeordnet gelagert. Selbst wenn das einzelne Molekül optisch anisotrop ist, erscheint die Flüssigkeit isotrop. Bringt man sie jedoch z. B. in ein elektrisches Feld, so entsteht — im Gleichgewicht mit der Temperaturbewegung — eine mittlere Ausrichtung, und damit wird die optische Anisotropie des Einzelmoleküls nach außen hin wirksam: Die Flüssigkeit erscheint doppelbrechend[6]). Diesem unter dem Namen Kerr-Effekt bekannten Vorgang ganz ähnlich ist das Verhalten eines deformierten hochpolymeren Filzes.

Ordnen wir den einzelnen monomeren Resten der Kettenmoleküle bestimmte Eigenschaften zu, z. B. im Falle der Doppelbrechung eine optische Anisotropie, so kann sich diese erst dann als Doppelbrechung auswirken, wenn auf irgendeine Weise eine mittlere Orientierung der Reste zustande gekommen ist. Bei Kenntnis dieser Orientierung und des Anisotropietensors ist ihre Größe errechenbar. An die Stelle des elektrischen Feldes tritt also die Deformation, deren Auswirkung jedoch von Grad und Art der Vernetzung der Ketten abhängt. So wird man umgekehrt aus der Diskussion von Doppelbrechungen im Zusammenhang mit der Deformation wiederum weitere Aufklärung über die inneren Strukturen molekularer Filze erwarten können.

e) Idealungeordnete und vorgeordnete Strukturen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche rechnerische Behandlung dieser Erscheinung ist, daß im undeformierten Zustand in einem Filz eine wahre molekulare Unordnung für die Richtungen der monomeren Reste herrscht. Wir wollen zunächst sehen, wie weit man diese Voraussetzung als erfüllt ansehen darf.

Viele hochpolymere Kettenmolekülstoffe zeigen ein Röntgendiagramm, das dem der Flüssigkeiten sehr ähnelt[7]). Dies scheint anzudeuten, daß auch hier keine bessere Ordnung als in der Flüssigkeit besteht. Man hat demgegenüber oft den Einwand erhoben, daß einer weitgehend regellosen Anordnung die Größe der gemessenen Dichten widerspräche. Dieser Einwand läßt sich widerlegen: Denken wir uns z. B., ausgehend vom flüssigen Monomeren, die Polymerisation schematisch so durchgeführt, daß jedes Molekül mit zweien seiner Nachbarn verknüpft wird (Fig. 2)[8]). Es entsteht dann ein molekularer

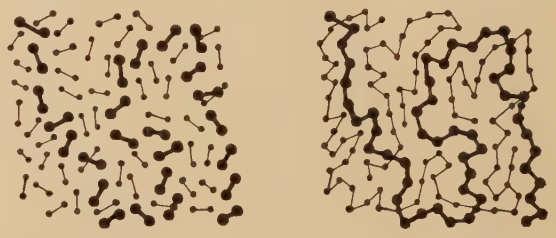


Fig. 2. Übergang von monomerer Flüssigkeit zu polymerer Flüssigkeit durch chemische Verknüpfung (nach Überreiter).

Fig. 2a u. b aus der Arbeit: Überreiter, Z. phys. Chem. (B) **45**, 361 (1940), Fig. 4 u. 6.

Filz mit völlig ungeordneten monomeren Kettengliedern, ohne daß die Dichte verändert worden ist[9]). Bei genauerer Abschätzung können wir sogar verstehen, daß bei Polymerisationsreaktionen im allgemeinen eine Dichtezunahme stattfinden muß, da ja die Moleküle in der Richtung der chemischen Bindung etwas zusammenrücken.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten derartiger ungeordneter, d. h. wirklich molekularer Filze, ist jedoch die, daß keine ausgeprägten zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten bestehen. Kovalenzen, so wie sie bei Eiweißketten vorliegen oder auch bei Zellulose — bei letzteren noch im Verein mit

[6]) P. Debye und H. Sack, Handb. d. Radiologie VI/2, 2. Aufl. (Leipzig 1934), 179ff.

[7]) I. R. Katz, Zusammenfassender Vortrag in Trans. Faraday Soc. **32**, 77 (1936). Hierzu auch ein Referat von H. Steul aus den Kunststoffen **30**, 265 (1940).

[8]) Treten hin und wieder auch dreifunktionale Moleküle auf, so entstehen lockere Netze.

[9]) Die Überlegungen über fixierte Strukturen von K. Überreiter, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 361 (1940) wären anderenfalls ebenso aus Raumerfüllungsgründen unmöglich.

der Tatsache, daß relativ wenige freidrehbare Valenzen im Verhältnis zur Größe der monomeren Reste vorhanden sind, bedingen eine andersartige Lagerung. Solche Ketten werden sich, zumindestens im kompakten Stoff, mehr oder weniger stark parallel legen. Wir wollen demgemäß zwischen echten molekularen Filzen oder Netzen, wie sie im Kautschuk, Polystyrol, Polyakrylsäure und Polyisobutylen vorliegen und diesen vorgeordneten Strukturen der Proteine, Kollagene, Zellulose usw., unterscheiden (Fig. 3)[10]). Es steht dabei hier nicht zur Diskussion, ob bei den letzteren Strukturen ein Einschnappen in ein Gitter — d. h. Micellbildung — oder nicht erfolgt. Das Wort Micell wurde deshalb absichtlich außer Spiel gelassen, d. h. es wurde im zweiten Fall von vorgeordneten und nicht von micellaren Strukturen gesprochen[11]).

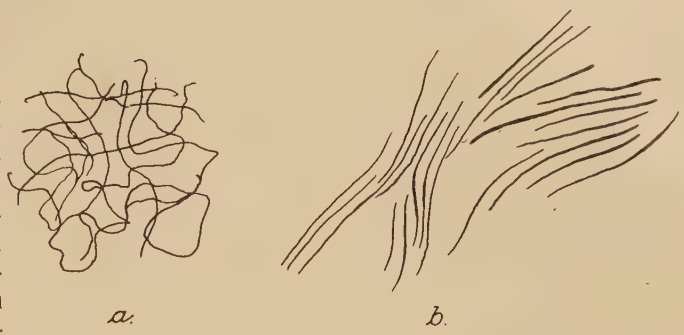


Fig. 3. Schematisches Bild eines echten molekularen Netzes (a) und einer vorgeordneten Struktur (b).

f) Analogie zur Flüssigkeitsassoziation.

In der Natur sind beide Typen von Filzen verwirklicht. Wiederum liegen die Verhältnisse ganz analog zu denen der niedermolekularen Flüssigkeiten, bei denen wir zwei extreme Assoziationstypen für die gegenseitige Lagerung der Moleküle annehmen müssen, den Ketten- und den Netztypus (Fig. 4) oder die K. L. Wolf'sche[12]) und die van Arkel'sche[13]) Assoziation. Diese beiden Typen aber gehen ineinander über. So kann man durch geeignete, stärker solvatisierende Lösungsmittel die Kettenassoziation des Alkohols zerbrechen und zum van Arkel'schen Typ kommen[14]). Genau das gleiche ist für die Hochpolymeren der Fall. Die Verwendung passender Lösungsmittel gestattet, z. B. auch Zellulose oder Proteine aus dem vorgeordneten Zustand in einen echten oder nahezu echten molekularen Filz aufzubrechen.

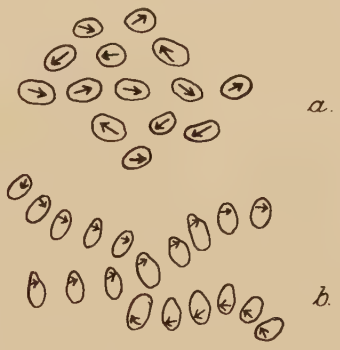


Fig. 4. Schema einer Netzflüssigkeit (Beispiel Nitrobenzol) und einer Flüssigkeit mit Kettenassoziation (Beispiel Alkohol). Das letztere wurde kürzlich von Kast für Alkohol mittels Röntgeninterferenzen nachgewiesen.

Die folgenden Betrachtungen, soweit sie einen quantitativen Zusammenhang zwischen Ordnungszustand und Deformation betreffen, beziehen sich nur auf den Typus der echten molekularen Filze oder Netze. Die vorgeordneten Strukturen erfordern eine etwas andere Behandlung und sind außerdem schon Gegenstand eingehender Diskussion in den Arbeiten von Kratky, Hermans usw.[15]) gewesen. Für die molekularen Netze aber bestehen außer den auf ganz anderer Grundlage durchgeführten Rechnung von Kuhn noch keine derartigen Überlegungen.

g) Quantitative Formulierung der Raumrichtungsverteilung.

Wir definieren nunmehr für jeden monomeren Rest eine Richtung, die für den Fall der gestreckten Kette zu dieser parallel weisen soll (Fig. 5).

---

[10]) Lose Netze sind in sämtliche Betrachtungen mit einbezogen, da es gleichgültig ist, ob der Zusammenhang nur durch zwischenmolekulare oder sterische Verhaftungen oder hin und wieder auch durch chemische Hauptvalenzverkettung geschieht.

[11]) Die hier gegebenen Überlegungen sind also von jeglichen Meinungsverschiedenheiten über den Begriff micellar unabhängig.

[12]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B **27**, 58 (1934) und O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, 1 B, 425ff.

[13]) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Z. **33**, 662 (1932) und **35**, 187 (1934).

[14]) F. H. Müller, Vortrag zur Gautagung des physikalischen Gauvereins Sachsen, Thüringen, Schlesien (Pfingsten 1939).

Hierzu insbesondere Arbeiten von K. L. Wolf und seinen Schülern über den Verlauf der dielektrischen Polarisation von Alkoholen in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Benzol, Dioxan).

[15]) Vgl. hierzu O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933) und **84**, 149 (1938) sowie die Arbeiten von P. H. Hermans und Mitarbeitern, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 63 (1939); **59**, 73 (1940), 2. Teil, und Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 260 (1939).

Fig. 5. Zuordnung von Richtung und monomerem Rest am Beispiel des Polystyrols.

Stellen wir für ein Stück vollkommen entspanntes Material eine Statistik der Richtungen auf, so werden alle Orientierungen gleichhäufig anzutreffen sein. Denken wir uns jede Richtung als Punkt auf einer Kugel markiert, dann ist die Punktdichte überall dieselbe (Fig. 6a). Die auf

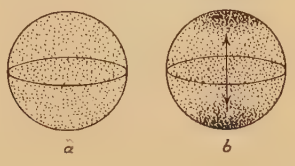


Fig. 6. Darstellung der Funktion f für den undeformierten (a) und den gedehnten (b) Zustand.

diese Art gewonnene Funktion f auf der Lagenkugel — $f d\Omega$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit für die in das Raumwinkelelement $d\Omega$ weisenden Reste — ist also für diesen Fall eine Konstante.[15a]) Wird nun das Material deformiert, z. B. gedehnt, so werden Richtungen, die nahe der Dehnungsachse liegen, bevorzugt auftreten. Die dortige Punktdichte f wird größer (Fig. 6b).

Man wird am besten f als Entwicklung nach Kugelfunktionen schreiben

$$f = f_0 (1 + A_1 P_1 + A_2 P_2 + \ldots), \qquad (1)$$

wobei wegen der Gleichwertigkeit der beiden Richtungen der Dehnungsachse die ungeraden Kugelfunktionen $P_1, P_3 \ldots$ von vornherein fortfallen. Die übrigen Koeffizienten A_i müssen noch als Funktion weiterer Parameter, z. B. der relativen Dehnung $\Delta l/l$, ausgedrückt werden. Die Überlegungen, die hierbei zu einem quantitativen Ansatz führen, sind jedoch nicht ganz einfach. Wir werden noch kurz darauf zurückkommen.

Kennt man f als Funktion von $\Delta l/l$ und der mittleren Kettenlänge z zwischen zwei Vernetzungspunkten, so lassen sich gewisse physikalische Eigenschaften im deformierten Zustand berechnen, wenn dem monomeren Rest bestimmte Eigenheiten zugeschrieben werden. Auf diese Art konnte ein quantitativer Ausdruck für die Doppelbrechung erhalten werden, der den Unterschied der Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Reckachse

$$\Delta r = r_\parallel - r_\perp$$

mit der Deformation $(\Delta l/l)$ und der optischen Anisotropie (α_{ii}) des einzelnen monomeren Restes verknüpft:

$$\Delta r = -\pi \frac{(r_0^2 + 2)^2}{r_0} \cdot \frac{16}{45} \frac{a}{\sqrt{z}} \frac{\Delta l}{l} \cdot n \left(\frac{\alpha_{11} + \alpha_{22}}{2} - \alpha_{33} \right). \qquad (2)$$

(n = Zahl des monomeren Restes im ccm Materie.)

Die allgemeinen Gleichungen wurden durch Einsetzung einer passenden Formel für f zu diesem Zweck integrabel gestaltet. Die aus dieser Gleichung (2) resultierenden Folgerungen stimmen durchaus mit der Erfahrung überein.

Ebenso gelang es, die hochelastische Spannung (Z) bzw. den Elastizitätsmodul (ε) durch die Annahme zu berechnen, daß die Ketten im wesentlichen nur senkrecht, nicht aber parallel zur Molekülläng srichtung thermisch schwingen und stoßen[16]). Die entsprechenden Ausdrücke für die hochelastische Spannung und für den Elastizitätsmodul lauten:

$$Z = \frac{1}{5} n k T \cdot \frac{a}{\sqrt{z}} \cdot \frac{\Delta l}{l}, \quad \varepsilon = \frac{1}{5} n k T \cdot \frac{a}{\sqrt{z}}. \qquad (3)$$

k = Boltzmann-Konstante; T = absolute Temperatur.

Die auf diese Art erhaltene Formulierung entspricht einem kinetischen Bild der Hochelastizität, wie es Wöhlisch, Meyer, Mark, loc. cit. ausgesprochen haben, und wie es später in Arbeiten von W. Kuhn, loc. cit. beschrieben wird. Aber erst die Einführung der Funktion f hat die quantitative Fassung ermöglicht. Dabei steht das Bild nicht im Widerspruch zur thermodynamisch statistischen Theorie von Meyer, Mark und auch nicht zu den Kuhn'schen Rechnungen, sondern es ergänzt jene Vorstellungen ebenso wie das Bild der kinetischen Gastheorie die thermodynamische Statistik.

Ein Unterschied gegenüber dem Kuhn'schen Ergebnis besteht jedoch. Während nach (3) Z und $\varepsilon \sim \frac{1}{\sqrt{z}}$ gilt, folgt aus der Kuhn'schen Formel eine Proportionalität mit $\frac{1}{z}$, wenn z die mittlere Anzahl der monomeren Reste zwischen zwei Verknüpfungsstellen oder Haftpunkten im Filz oder Netz bedeutet. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse sind aus verschiedenen Gründen noch zu ungenau, um diesen Unterschied entscheiden zu können.

[15a]) Die hier definierte Funktion f darf nicht mit dem von Kratky und von Hermans verwendeten ebenfalls mit f bezeichneten „optischen Orientierungsfaktor" verwechselt werden.

[16]) Hierzu auch: W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

Die angegebenen Formeln wurden in der obigen Form durch eine Integration mit Hilfe eines Ansatzes für f erhalten, der als

$$f = f_0 \left[1 + \frac{a}{\sqrt{z}} \frac{\Delta l}{l} \cdot P_2 + \ldots\right] \qquad (4)$$

mit $a = 2 \cdot \sqrt{3}$ für die numerische Auswertung dargestellt wird. Die Überlegungen, die zu dieser Formulierung für f gerade mit den angegebenen Zahlenkonstanten führten, sind teils recht langwierig, so daß sie hier nicht wiederholt werden sollen. Man muß diese Zahlenfaktoren auch mehr oder weniger als nur größenordnungsmäßig durch diese Betrachtung gegeben erachten. Als gesichert dagegen ist die Art der Abhängigkeit von $\Delta l/l$ und z sowie das Vorherrschen des ersten Gliedes in der Entwicklung anzusehen.

h) Allgemeine Ableitung der Funktion f.

Allgemein läßt sich eine derartige Formulierung für f durch statistische Überlegungen über die Deformation einer einzelnen Masche begründen. Man zählt die Realisierungsmöglichkeiten einer solchen Masche aus z Gliedern ab, sofern ihre Richtungsverteilung vorgegeben ist. Es zeigt sich, daß die größte Zahl von Möglichkeiten dann besteht, wenn jede Richtung nur ein einziges Mal auftritt. Eine Vertauschung gibt unter diesen Umständen stets eine neue Konfiguration. Fallen dagegen zwei oder mehrere Richtungen zusammen, dann ist die Zahl der Konfigurationen geringer. Man kann nun weiter zeigen, daß es bei z Richtungen und einer Unterteilung der Lagenkugel in z Zellen bei einer Streckung der Masche günstiger ist, möglichst wenige Zellen mehr als doppelt zu besetzen. Erst bei hoher Reckung wird es wieder günstiger sein, statt mehrere weit von der Dehnungsachse entfernte Zellen nur doppelt zu belegen, die Zelle parallel der Achse dreifach zu besetzen usw.

Eine streng qualitative Durchführung dieses Prozesses ist jedoch ebenfalls mathematisch schwierig. Das gewählte Bild einer einzelnen Masche, die noch dazu gerade am ersten und $z/2$-ten Glied als gedehnt angenommen wird, muß in der Natur der statistischen Verknüpfung aller Massen entsprechen. Auch muß ein Übergang von der absoluten Dehnung zur relativen Dehnung vorgenommen werden. Immerhin bleiben die Überlegungen prinzipiell dieselben. Es wird nunmehr auch klar, daß man, um überhaupt rechnen zu können, von einem möglichst gleichmäßigen Ausgangszustand, d. h. von einem echten molekularen Netz oder Filz mit einfachster Statistik ausgehen muß. Hier ist ferner der Punkt, an dem die Art der Verknüpfung der monomeren Reste zum Filz oder Netz, die ja in mannigfachster Weise möglich ist, in das Endergebnis eingeht. So wird es möglich, einen genügenden Spielraum zur Beschreibung all der feinen Unterschiede im Verhalten der einzelnen Stoffe gegenüber einer mechanischen Deformation zu gewinnen. Zum Beispiel wirkt sich ein verschiedenes Verhältnis in der Freiheit der Mikro- und der Makro-Brown'schen Bewegung während der Verformung wesentlich auf den erreichten Ordnungszustand aus.

i) Spezielle Fragen.

Es ist an sich nützlich, sich über einzelne dabei auftretende Fragen Gedanken zu machen, z. B. inwieweit eine Verschlaufung und eine Durchdringung der Maschen oder die Bedingung der konstanten Dichte dem beschriebenen Bild widersprechen könnten. Hier sei nur erwähnt, daß die Gliederzahl z natürlich nicht dem Polymerisationsgrad entspricht, sondern eben den Kettenstücken zwischen je zwei Haftpunkten. Eine Verformung eines Kettenmoleküls bis zur maximal möglichen Ausrichtung erfolgt demgemäß nicht nach Fig. 7, sondern nur nach Fig. 8 oder Fig. 9.

Fig. 7. Einzelne Kette; links ungedehnt, rechts gedehnt.

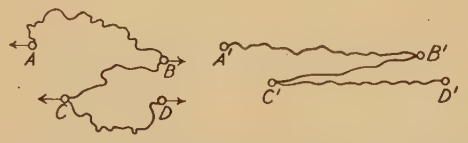


Fig. 8. Kette im Filz; links ungedehnt, rechts gedehnt.

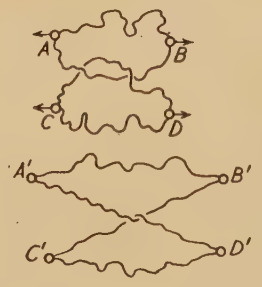


Fig. 9. Verhängte Kette im Filz; oben ungedehnt, unten gedehnt.

Zum Schluß sei als besonderes Beispiel, das vor allem auch gezeigt hat, wie der vorgeschlagene Mechanismus für Netz- und Filzstrukturen auch für Filze mit Relaxation gültig bleibt, der Fall des Polystyrols kurz besprochen. An diesem Material konnten alle notwendigen Meßgrößen beschafft werden, und es zeigt sich, daß Polystyrol kurz oberhalb seines Erweichungspunktes bei etwa 100° C sich wie ein sehr engmaschiges Netz benimmt. Eine geringe Reckung erfordert große Zugspannungen und führt schon zu hoher Doppelbrechung. Bei einer höheren Temperatur dagegen, bei 150° C z. B., bei der schon mechanische Relaxation auftritt, sind die Kräfte wesentlich kleiner, während dieselbe Doppelbrechung erst bei viel höherer Dehnung erreicht wird. Die mittlere Zahl z ist entsprechend gestiegen. Kürzliche Versuche haben gezeigt, daß Spuren von Lösungsmitteln sich ebenso wie höhere Temperaturen auswirken.

Weitere Bestätigungen der vorliegenden Gedankengänge ergeben sich aus einem von van Rossem[17]) gegebenen Dehnungsspannungsdiagramm für Kautschuk mit verschiedenem gebundenem Schwefelgehalt, entsprechend einer steigenden Vernetzung. Immerhin ist weiteres Material, vor allem genaueres, mit allen zugehörigen Meßgrößen noch erwünscht, insbesondere auch um die z oder $\sqrt{z}$ Abhängigkeit zu entscheiden.

k) Schlußbemerkung.

Abschließend sei gesagt, daß diese Betrachtungen über Raumrichtungsordnungen an hochpolymeren Netz- und Filzstrukturen zu neuen quantitativen Möglichkeiten führen können, und zwar gerade auch in denjenigen Fällen, in denen die bisherigen Behandlungsmethoden versagen. Sie gestatten auch Aussagen über thermodynamische Ungleichgewichtszustände, über relaxierende Strukturen und über Lösungen. Ein besonderes Ziel dabei wird es sein, Beziehungen zu anderen Meßgrößen, z. B. zur freien und gebundenen Diffusion, in diesen Materialien herzustellen.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Konstellationsisomerie fadenförmiger Moleküle wird gezeigt, wie sich mittels Betrachtungen über die Raumrichtungsverteilung der einzelnen Kettenstücke Zusammenhänge zwischen dem Ordnungszustand in molekularen Filz- und Netzstrukturen, den verschiedensten physikalischen Eigenschaften und bestimmten molekularen Parametern aufstellen lassen. Dabei wurde im vorliegenden Vortrag besonderer Wert darauf gelegt, den Bereich der Anwendbarkeit dieser Vorstellungen vor allem im Hinblick auf die beiden vorangehenden Vorträge zu charakterisieren.

Diskussionsbemerkungen:

Jenkel (Aachen): Können Sie die Gliederzahl z aus der Temperatur berechnen oder ist die Zahl von 20 oder 30 Einheiten rückwärts aus dem Versuch errechnet.

Kratky (Berlin): Wie der Herr Vortragende ausgeführt hat, würde sich bei z Kettengliedern, welche gegeneinander beliebig verdrehbar sind, eine Dehnbarkeit auf das z-fache ergeben, also bei $z = 100$ eine Dehnbarkeit von $z = \sqrt{100}$, also auf das 10fache, d. h. um 900 Proz. Daß es bei Zellulose auch innerhalb der amorphen Bereiche bei Dehnungen von höchstens 200 Proz. schon zu einer weitgehenden Ordnung kommt, dafür scheint mir der folgende Grund am plausibelsten: wenn die freie Drehbarkeit behindert ist, so muß man, wie W. Kuhn ausgeführt hat, eine solche Gruppe von Kettengliedern zu einem Element zusammenfassen, in welcher zufolge des verbliebenen Restes von freier Drehbarkeit bereits eine so große Lagenmannigfaltigkeit resultiert, daß ihre mittlere Richtung gegenüber der nächsten gleich großen Gruppe als frei betrachtet werden darf. Besteht eine solche Gruppe aus n Gliedern, so ist die Dehnbarkeit dann nicht mehr $\sqrt{z}$, sondern nur mehr $\sqrt{\frac{z}{n}}$. Beispiel: enthält eine Zellulosekette in einem amorphen Bereich 100 Glukosereste (also $z = 100$) und bilden immer 10 Glukosereste eine solche mit genügender Mannigfaltigkeit der Richtungen ausgestattete Einheit (also $n = 10$), so ergibt sich eine Dehnbarkeit von $v = \sqrt{\frac{100}{10}} \approx 3$, d. h. etwa 200 Proz.

Es können noch andere, vor allem in den starken Nebenvalenzen liegende Gründe für die geringe Dehnbarkeit der Zellulose im Vergleich zum Kautschuk hinzukommen, aber jedenfalls erscheint es wichtig, die Behinderung der freien Drehbarkeit im Auge zu behalten.

Müller (Leipzig), Schlußworte:

Zu Jenckel. Die Zahlen z wurden aus dem Experiment erschlossen. Ihre starke Variation mit der Temperatur ließe sich jedoch theoretisch begründen.

Zu Kratky. Wie schon aus meinem Referat hervorgeht, stimme ich mit der Meinung von Herrn Kratky vollkommen überein. Soweit es Fälle wie Zellulose und dergleichen betrifft, muß die Verminderung der Knäuelfähigkeit der Moleküle gegenüber dem ideal-freidrehbaren Fall unbedingt berücksichtigt werden.

[17]) A. van Rossem, Dissertation (Delft 1916).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

Der Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zelluloselösungen.

Von E. Steurer (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 12. Juli 1941)

Die bisherigen experimentellen Grundlagen und theoretischen Vorstellungen reichen für eine Deutung der Lösungserscheinungen hochmolekularer Stoffe trotz bedeutsamer Ansätze von verschiedenen Seiten noch nicht aus. Um die Zusammenhänge zwischen dem Lösungszustand (der Assoziation und Solvatation) bei Hochpolymeren mit den zwischenmolekularen Kräften von gelöstem Stoff und Lösungsmittel näher kennenzulernen, scheint es zweckmäßig, an entsprechende Ergebnisse bei niedermolekularen Stoffen anzuknüpfen und zu prüfen, inwieweit die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten über zwischenmolekulare Kraftwirkung und Lösungszustand auf die komplizierteren Fälle der Hochmolekularen übertragbar sind.

Einfache Alkohole, Ketone und Säuren zeigen infolge ihrer polaren Gruppen (OH, CO, COOH) im gelösten Zustand Assoziation (Übermolekülbildung). Die Übermolekülgröße wird durch die entassoziierende Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel beeinflußt; dabei wird die „entassoziierende Kraft" eines Lösungsmittels u. a. durch zwei Meßgrößen charakterisiert: 1. durch den Konzentrationsbereich des gelösten Stoffes, in dem vorwiegend Einfachmoleküle vorliegen, 2. durch die Konzentrationsabhängigkeit der Übermolekülgröße des gelösten Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln. Beide Größen führen zur Unterscheidung von schwach und stark entassoziierenden Lösungsmitteln, deren Wirkung molekularphysikalisch deutbar ist.

Der Nachweis starker Übermolekülbildung eines hochmolekularen Stoffes, der Äthylzellulose, in schwach entassoziierenden Flüssigkeiten wurde mit Hilfe osmotischer Messungen erbracht durch die Auffindung hoher Teilchengewichte in Benzol, Toluol, Zyklohexan, Benzol-Hexan und Benzol-Azeton und niedriger Teilchengewichte in Chloroform, Dioxan, m-Kresol, Benzylalkohol und Benzol-Äthanol.

In Fig. 1 ist der Verlauf der p/c-Werte in Abhängigkeit von der Äthylzellulosekonzentration c für einige Lösungsmittel dargestellt, wobei p den osmotischen Druck bedeutet. Die p/c-Werte für die Konzentration limes $c \to 0$ sind unabhängig vom Lösungsmittel ein Maß für das Teilchengewicht der gelösten Substanz. Sie fallen für $c \to 0$ für die stark entassoziierenden Lösungsmittel Benzol-Äthanol (90:10 Vol.-Proz., vgl. Kurve 1 Fig. 1), Chloroform (Kurve 2) und Dioxan (Kurve 3) in einen Punkt zusammen. Aus diesem Grenzwert, der sich in gleicher Größe auch aus den Lösungen in m-Kresol, Benzylalkohol

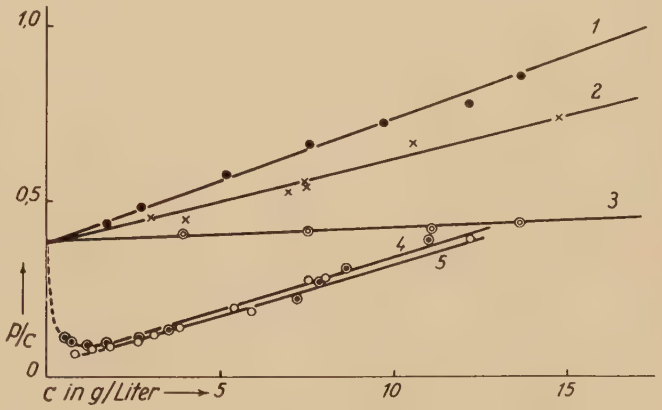


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit von p/c bei Äthylzellulose in Benzol-Äthanol (90:10 Vol.-Proz. Kurve 1), Chloroform (Kurve 2), Dioxan (Kurve 3), Toluol (Kurve 4) und Benzol (Kurve 5).

sowie anderen Benzol-Äthanol-Gemischen ergibt, errechnet sich nach van't Hoff eine Teilchengröße von 48000, die mit großer Wahrscheinlichkeit als die Größe der monomeren Moleküle der verwendeten Äthylzellulose anzusehen ist. In den schwach entassoziierenden Lösungsmitteln Benzol (Kurve 5) und Toluol (Kurve 4) liegen die Verhältnisse offensichtlich anders, indem bereits bei verhältnismäßig hohen Äthylzellulosekonzentrationen der p/c-Wert unter dem limes-p/c-Wert $c \to 0$ für die stark entassoziierenden Lösungsmittel liegt. Diese Erscheinung beweist eine starke Übermolekülbildung in Benzol und Toluol. Aus den niedrigsten p/c-Werten in Benzol und Toluol ergibt sich für die verwendete Äthylzellulose ein Molekulargewicht von 183000 in Benzol und 141000 in Toluol entsprechend einer Zusammenlagerung aus etwa 3—4 Einfachmolekülen der Größe 48000. Bei dem Verlauf der p/c-Kurven von Toluol und Benzol fällt ferner auf, daß sich bei Toluol unterhalb einer Konzentration von 1,5 g/Liter ein schwacher, aber deutlich ausgeprägter Anstieg bemerkbar macht, während in Benzol ein ähnlicher Anstieg nicht faßbar ist. Dieser Unterschied dürfte darauf beruhen, daß im Gegensatz

zum Benzol im Toluol bereits ein Zerfall der Übermoleküle einsetzt. Die Konzentration von 1,5 g/Liter liegt danach in der Nähe des Konzentrationsbereiches, in dem vorwiegend Einfachmoleküle vorliegen. In entsprechender Weise wie in Benzol und Toluol wurden in Zyklohexan, Benzol-Azeton (95:5 Vol.-Proz.), Benzol-Hexan (70:30 Proz.) und m-Xylol Assoziate aus 2—4 Einfachmolekülen ermittelt.

Bei Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes der Äthylzellulose in Chloroform und Benzol erwies sich erwartungsgemäß die Teilchengröße in Chloroform als praktisch konstant – gefunden wurde bei 20° M = 48000 und bei 30° M = 49000. Demgegenüber wurde in Benzol eine starke Abhängigkeit der Teilchengröße von der Temperatur festgestellt; es ergab sich bei 20° M = 183000, bei 30° M = 159000.

Ähnlich wie Temperaturerhöhung führt ein Zusatz polarer Stoffe zu den Übermolekülösungen zu einer Erniedrigung der Übermolekülgröße. Es zeigte sich, daß die Äthylzellulose in einem Benzol-Alkohol-Gemisch durch einen Äthanolgehalt von nur 0,3 Proz. bei einer Konzentration von etwa 1 g/Liter bereits völlig entassoziiert wird. Erheblich schwächer entassoziierend wie Äthanol wirkt Azeton. In einer Mischung von 95 Proz. Benzol mit 5 Proz. Azeton sind bei 1 g Äthylzellulose/Liter noch mindestens 40 Proz. der Äthylzellulose assoziiert (bei Annahme von Einer- und Zweiermolekülen), erst bei einem Azetongehalt von 20 Proz. liegen bei etwa 1 g/Liter nur noch Einermoleküle der Äthylzellulose vor.

Aus den osmotischen Versuchen an Äthylzellulose geht zusammenfassend hervor[1]), daß ein Lösungsmittel, das sich gegenüber niedermolekularen, assoziierenden Substanzen als stark entassoziierend erweist, auch bei dem Zelluloseäther stark entassoziierend wirkt, während in schwach entassoziierend wirkenden Lösungsmitteln ähnlich wie bei niedermolekularen Stoffen Übermolekülbildung beobachtet wird. Entsprechend vergleichbar ist die Empfindlichkeit der Übermoleküle gegenüber dem Einfluß von Temperatur und dem Zusatz polarer, entassoziierender Lösungsmittel.

Ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Äthylzellulose und niedermolekularen Stoffen schien darin zu bestehen, daß die der Äthylzellulose entsprechenden niedermolekularen Stoffe die Äther, auch in schwach entassoziierenden Lösungsmitteln keine Übermoleküle bilden, während, wie die osmotischen Messungen zeigen, der hochmolekulare Zelluloseäther stark assoziiert. Es hat sich jedoch bei kryoskopischen Bestimmungen der Teilchengröße in Abhängigkeit von der Konzentration an den dem Zelluloseäther vergleichbaren Tetramethyl-methylglukosid und 2, 3, 6-Trimethyl-methylglukosid gezeigt, daß zwar der Pentamethyläther keine Übermoleküle bildet (Kurve 1, Fig. 2), daß aber bei Anwesenheit von OH-Gruppen in Äthern wie bei der Tetramethylglukose (Kurve 2) Übermolekülbildung eintritt. Dadurch wurde die Annahme nahegelegt, daß auch für die Übermolekülbildung bei der Äthylzellulose die Gegenwart der freien OH-Gruppen zu berücksichtigen ist, die bei einem Äthoxylgehalt der verwendeten Äthylzellulose von 51,0 Proz. OC_2H_5 etwa 10 Proz. der Äthoxylgruppen ausmachen. In quantitativer Beziehung erscheint indessen die Übermolekülbildung bei Äthylzellulose stärker als im Falle der Tetramethylglukose, wie z. B. aus dem Vergleich von Kurve 2 und 3 (Fig. 2)

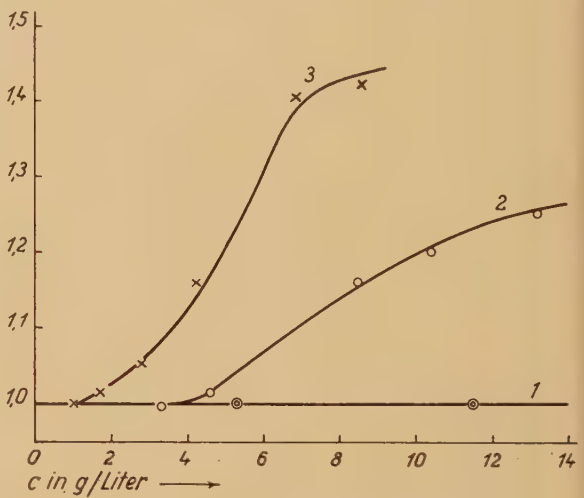


Fig. 2. Mittlere Zähigkeit f der Übermoleküle von Tetramethyl-methylglukosid (Kurve 1), 2, 3, 6-Trimethyl-methylglukosid in Benzol (Kurve 2) und Äthylzellulose (51,0 Proz. OC_2H_5) in Benzol-Azeton (80:20 Vol.-Proz., Kurve 3). Kurve 1 und 2 nach kryoskopischer Bestimmung (Meßtemperatur etwa 5°), Kurve 3 nach osmotischer Bestimmung (Meßtemperatur 20°).

hervorgeht; obwohl die Zahl der OH-Gruppen bei Äthylzellulose gegenüber der Tetramethylglukose nur etwa $^1/_2$ so groß ist, nimmt die Übermolekülbildung mit zunehmender Konzentration bei Methylzellulose wesentlich stärker zu als bei Tetramethylglukose. Die stärkere Neigung zur Übermolekülbildung bei Äthylzellulose ist wohl auf den Einfluß der Molekülgröße zurückzuführen.

Eine weitere Charakterisierung der Unterschiede von übermolekularer und molekularer

[1]) Eine ausführliche Mitteilung erscheint a. a. O.

Struktur der Äthylzellulose ergab sich bei Viskositätsmessungen.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Äthylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 10 und 40° zeigten, daß der Temperaturkoeffizient in den stark entassoziierenden Lösungsmitteln (Chloroform, Dioxan, m-Kresol usw.) klein, in schwach entassoziierenden Lösungsmitteln (Benzol, Toluol und Xylol) groß ist und außerdem stark von der chemischen Natur des schwach entassoziierenden Lösungsmittels abhängt. In Benzol-Äthanol-Gemischen wird mit zunehmendem Äthanolgehalt entsprechend dem osmotisch ermittelten Zerfall der Übermoleküle eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit der Viskosität beobachtet. Die Äthanolkonzentration, bei der völlige Entassoziation der Äthylzelluloseübermoleküle eingetreten ist, läßt sich danach auch aus der Viskositätsmessung ermitteln; sie steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem osmotisch ermittelten Wert.

Demgegenüber ergeben sich bei Viskositätsmessungen von Äthylzellulose in Lösungsmittelgemischen Abweichungen gegenüber den osmotischen Messungen. In Benzol-Azeton tritt entsprechend der osmometrisch erwiesenen Entassoziation der Übermoleküle mit wachsender Azetonkonzentration ein Viskositätsabfall ein. Auch in Benzol-Äthanol-Gemischen tritt ein starker Abfall der Viskosität ein. Dieser ist aber nur etwa zur Hälfte auf Entassoziation zurückzuführen; es ließ sich zeigen, daß die Wirkung des Alkohols zwischen 0 und 1 Proz. Äthanol auf der Solvatation der assoziierenden Bezirke der Äthylzellulose vermutlich der OH-Gruppen (osmotische Messungen) beruht, während der weitere Abfall nicht auf Entassoziierung zurückgeführt werden kann, da nach osmotischen Messungen in diesem Bereich die Molekülgröße konstant bleibt. Wahrscheinlich ist der beobachtete Viskositätsabfall durch eine Solvatation der OC_2H_5-Gruppen durch den Alkohol bedingt.

Die Untersuchung läßt erkennen, daß die Ergebnisse über den Lösungszustand niedermolekularer Stoffe eine geeignete Ausgangsstellung sind, um die Lösungserscheinungen bei den organischen Hochmolekularen zu übersehen. Die Untersuchung weiterer Fälle wird zeigen, inwieweit diese Ergebnisse das Verhalten anderer hochmolekularer Stoffe verständlich machen.

Diskussionsbemerkungen:

Kratky (Berlin): Es gibt also eine Reihe von Lösungsmitteln, die als „gut" zu bezeichnen sind und bei denen eine weitgehende Aufteilung in Moleküle stattfindet, und solche, wo Assoziation stattfindet. Es ist also nicht allgemein mit Assoziation zu rechnen? Ihre Untersuchungen haben sich wohl hauptsächlich auf „schlechte" Lösungsmittel erstreckt?

Der Grenzwert der Osmose hat nichts zu tun mit der Solvatation. Man mißt grundsätzlich die Teilchenzahl. Wenn ich jedes Teilchen 10mal so groß machen würde, würde der osmotische Druck nicht zunehmen. Mit Molekulargewicht meint man Einwaage durch Teilchenzahl.

Luise Holzapfel (Berlin): Die entassoziierende Wirkung verschiedener Lösungsmittel und ihre Bedeutung für die Teilchengrößenbestimmung wurde in dem gleichen Sinne, wie sie Herr Ostwald erwähnte, von Nord und Mitarbeitern an hochpolymeren sogenantenn Eiweißmodellsubstanzen ermittelt. In eigenen neueren Versuchen konnte gleichfalls die unterschiedliche Wirkung von Lösungsmitteln auf den Assoziationsgrad erneut bestätigt werden.

Samec (Laibach): 1. Wie steht es mit dem Einfluß der Solvatation; ist sie berücksichtigt?

2. Worauf ist die relative Viskosität bezogen? Auf das erste Lösungsmittel oder auf die Lösungsmittelgemische?

Seelich (Berlin): Frage: Ob bestimmte Vorstellungen über die Ursache des assoziierenden bzw. desassoziierenden Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel entwickelt wurden. Auf Grund der hier erwähnten Lösungsmittel könnte man zu der Auffassung kommen, daß in einem Lösungsmittel mit relativ niedrigem Binnendruck Assoziation eintritt, während ein höherer Binnendruck eine Entassoziation bedingt.

Heß (Berlin): Auf eine Frage von Prof. Samec führt Prof. Heß folgendes aus. Durch die konsequente Heranziehung osmotischer Messungen in der Steurer'schen Arbeit hat sich der Einfluß der Solvatation auf die Viskosität gegenüber dem Einfluß der Molekülgröße sehr weitgehend abgrenzen lassen. Wenn dies im Rahmen des Kurzvortrages von Herrn Steurer noch nicht klar genug zum Ausdruck gekommen ist, so wird es in der ausführlichen Abhandlung, in der über sehr zahlreiche Messungen berichtet wird, zweifellos deutlich werden.

Steurer (Berlin), Schlußworte:

Zu Kratky. Mit Assoziation ist bei Äthylzellulose nur in schwach entassoziierenden Lösungsmitteln zu rechnen. Zur Feststellung der Assoziation des hochmolekularen Stoffes wurden osmotische Bestimmungen der Teilchengröße sowohl in schwach als auch in stark entassoziierenden Lösungsmitteln ausgeführt.

Zu Samec. Die relative Viskosität ist auf die jeweilige Durchlaufzeit des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches bezogen.

Zu Holzapfel und Seelich. Vortragender erläutert am Beispiel der insbesondere von K. L. Wolf und Mitarbeitern untersuchten Assoziationserscheinungen einfacher Alkohole in verschiedenen Lösungsmitteln die molekularphysikalische Deutung für die unterschiedliche Wirkung von Lösungsmitteln auf den Assoziationsgrad assoziierender Stoffe.

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose, nach dielektrischen Messungen.

Von H. Erbring und M. Takei (Leipzig). (Eingegangen am 21. Juli 1941)

1. Die Molekularpolarisation gelöster Dipolmoleküle hängt bekanntlich bei den allermeisten der bisher untersuchten Beispiele in charakteristischer Weise von der Konzentration ab. Sie kann mit steigender Konzentration zunehmen oder abnehmen, sie kann auch einen komplizierteren Verlauf wie Maxima oder Minima aufweisen. Der Grund für diese Konzentrationsabhängigkeit ist auf die durch Assoziation der gelösten Moleküle verursachte Veränderung der Orientierungspolarisation des gelösten Stoffes zurückzuführen. Wesentlich ist hierbei, daß die Messungen in unpolaren indifferenten Lösungsmitteln vorgenommen werden, um Assoziationseffekte der Lösungsmittelmoleküle untereinander auszuschalten.

Bekanntlich läßt sich die spezifische Polarisation einer gelösten Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel nach der Mischungsregel aus der Gesamtpolarisation der Lösung und der des Lösungsmittels berechnen gemäß der Beziehung:

$$P_S = \frac{P \cdot 100 - P_{LM} \cdot c_{LM}}{c_S},$$

wobei P_S = spezifische Polarisation der gelösten Substanz, P = Gesamtpolarisation der Lösung, P_{LM} = spezifische Polarisation des Lösungsmittels, c_S = Konzentration der gelösten Substanz und c_{LM} = Konzentration des Lösungsmittels bedeuten. Dieser Wert stellt bei Messung in polaren Lösungsmitteln nicht die wahre spezifische Polarisation der gelösten Substanz dar, sondern er enthält vielmehr zugleich auch den Einfluß der Polarisationsänderung, die durch Bindung von Lösungsmittelmolekülen an die gelöste Substanz hervorgerufen wird (Solvatation). Der ermittelte Wert soll deshalb zweckmäßig als „scheinbare spezifische Polarisation" bezeichnet werden.

2. Unlängst wurde von den Verfassern an Messungen von Azetylzellulose in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gezeigt[1]), daß die spezifische Polarisation der Azetylzellulose in Essigsäureanhydrid ebenso wie in Milchsäureäthylester sich als von der Konzentration unabhängig herausstellte. Desgleichen wurden auch in Methylglykolazetat, Anilin, Azeton und Dichloressigsäure nur äußerst schwache Änderungen der Polarisation beobachtet. Diese Tatsache war zunächst überraschend; denn sie würde bedeuten, daß in diesen Lösungsmitteln praktisch keine, das elektrische Moment verändernden fortschreitenden Assoziationen eintreten würden. Nun sind zwar die dielektrischen Verhältnisse bei hochmolekularen Dipolsubstanzen noch dazu in polaren Lösungsmitteln so verwickelt, daß man aus der Konzentrationsunabhängigkeit der Polarisation nicht ohne weiteres auf die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Zelluloseketten schließen kann. Es wäre ja z. B. denkbar, daß die beobachtete Konstanz des Polarisationswertes einen Summeneffekt verschiedener Einzelvorgänge zwischen den Azetylzelluloseketten und Lösungsmittelmolekülen darstellen könnte. Dies wäre plausibel, wenn die Konstanz in einem z. B. spezifischen Lösungsmittel angetroffen würde. Da wir aber in allen der von uns untersuchten Dipolflüssigkeiten eine ähnliche Erscheinung vorfinden, so muß ihre Erklärung wohl mit einem grundsätzlichen Verhalten der Azetylzellulose verknüpft sein. Jedenfalls wäre es schwer verständlich, wollte man in allen diesen untersuchten Lösungsmitteln die von der Konzentration unabhängige Konstanz als eine zufällige Erhaltung des Momentwertes annehmen.

Um den Fall zunächst an einem einfacheren System nochmals zu überprüfen, wurde der Polarisationsverlauf in einem unpolaren Lösungsmittel — Dioxan — ermittelt. Die nachstehende Tabelle und die Fig. 1 zeigen die Ergebnisse. Man beobachtet hier einen Konzentrationsverlauf, wie man ihn von vornherein erwarten sollte. Die Polarisation ändert sich mit der Konzentration, sie zeigt eine Abnahme. Diese Polarisationsänderung ist hier auf ein Zusammentreten einzelner Zelluloseketten zu Assoziaten zurückzu-

Tabelle I. Spezifische Polarisation von Azetylzellulose in Dioxan.

Konzentration	ε	P_S
0	2,17	1,43
1,0000	2,24	1,34
3,120	2,39	1,30
5,769	2,49	1,04
9,072	2,68	1,02

[1]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94**, 312 (1941).

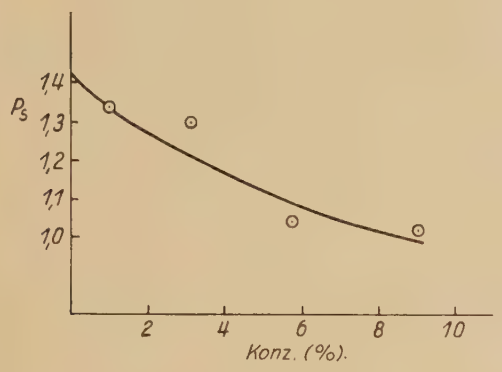


Fig. 1

führen, wobei es zunächst dahingestellt sei, ob der Zusammentritt zu stabilen Assoziaten oder zu mehr statistischen Dipolschwärmen führt.

Durch die Ermittelung der Verhältnisse in Dioxan erfahren die dielektrischen Ergebnisse der spezifischen Polarisation von Azetylzellulose in den von uns untersuchten polaren Lösungsmitteln eine experimentelle Stütze. Will man daher versuchen, die beobachtete Konzentrationsunabhängigkeit des Polarisationswertes der Azetylzellulose in den verwandten Lösungsmitteln zu erklären, so kann man folgenden Vorschlag zur Diskussion stellen:

Der Konzentrationsverlauf der spezifischen bzw. Molekularpolarisation einer gelösten Substanz ist sowohl abhängig von dem Zusammentreten gelöster Dipolteilchen zu Dipolassoziaten als auch von dem Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den Dipolteilchen und den Lösungsmittelmolekülen (Solvatation). Gerade bei hochmolekularen Stoffen ist letztere Eigenschaft von erheblichem Einfluß. Sie kommt zum Ausdruck in der bekannten Abhängigkeit des Wertes der spezifischen Polarisation des gelösten Stoffes vom Lösungsmittel („scheinbare" spezifische Polarisation). Betrachtet man die Verhältnisse in polaren Lösungsmitteln, so kann man annehmen, daß Lösungsmittelmoleküle von dem gelösten Stoff teilweise im Mittel starr gebunden werden und somit ihre Orientierungspolarisation verlieren. Die Folge ist eine Erniedrigung der Gesamtpolarisation der Lösung. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Polarisation der gelösten Stoffe ist daher in Wirklichkeit nur scheinbar. Sie beruht vielmehr auf dem Polarisationsverlust eines Teiles des Lösungsmittels. Diese Annahme gibt uns die Möglichkeit, den dielektrisch fest gebundenen Anteil des Lösungsmittels (dielektrische oder primäre Solvatation) zu berechnen (siehe später).

Wenn nun die spezifische Polarisation der Azetylzellulose in den untersuchten polaren Lösungsmitteln unabhängig von der Konzentration in jedem Lösungsmittel praktisch konstant gefunden wird, so bedeutet dies erstens, daß die primäre Solvatation der Azetylzelluloseteilchen unabhängig von der Konzentration einen konstanten Wert besitzt. Dies steht zunächst im Widerspruch zu der aus osmotischen Messungen bekannten Konzentrationsabhängigkeit des Kovolumens bei Kolloidteilchen[2]). Diese kommt bekanntlich dadurch zustande, daß durch die osmotische Wirksamkeit der Teilchen die freie Energie des Lösungsmittels herabgesetzt wird. Infolgedessen können die Solvatationskräfte sich bei höheren Drucken, d. h. höheren Konzentrationen, weniger auswirken. Nun wird jedoch bei der dielektrischen Messung nur der Lösungsmittelanteil erfaßt, der in unmittelbarer Nähe der Teilchen, und zwar von diesen festgebunden ist. Es werden dagegen nicht erfaßt die Lösungsmitteldipole, die infolge der sterischen Lage der Hauptvalenzketten zueinander immobilisiert sind. Diese können sich daher bei der dielektrischen Messung wie kinetisch freie Moleküle verhalten. Die pro C_6-Gruppe dielektrisch fixierten Lösungsmitteldipole werden daher unabhängig von der Konzentration an Azetylzellulose durchaus stets den gleichen Betrag einnehmen können, was demgemäß keineswegs im Widerspruch zu der Konzentrationsabhängigkeit des Kovolumens stehen würde.

Die Unabhängigkeit der Polarisation von der Konzentration bedeutet, nachdem die Konzentrationskonstanz des Lösungsmitteleinflusses wahrscheinlich gemacht ist, zweitens, daß keine das Dipolmoment verändernde weitere Assoziation eintritt. Die Assoziationshemmung bei Erhöhung der Konzentration ist eine Folge der starken elektrostatischen Wechselwirkung der Lösungsmitteldipole untereinander, die trotz räumlicher Näherung der Azetylzelluloseketten oder -komplexe bei Erhöhung der Konzentration ein Zusammentreten einzelner zu momentändernden Assoziaten verhindert. Sollten letztere trotzdem auftreten, so würden sie durch die Lösungsmitteldipole so „gelockert" sein, daß sie bei Einwirkung des elektrischen Feldes sofort wieder zu kinetisch selbständigen Teilchen dissoziieren. Diese zweite Vorstellung führt somit zu der Feststellung, daß Solvatation durch polare Lösungsmittelmoleküle einer Assoziation entgegenwirkt.

Zusammenfassend ergibt sich damit, daß eine Auflösung von Azetylzellulose in den genannten

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **176**, 317 (1936).

polaren Lösungsmitteln zu besonders stabilen Lösungen führt, in denen bei Erhöhung der Konzentration weder Solvatations- noch Assoziationsänderungen auftreten. In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Interesse, daß auch von anderer Seite Ergebnisse mitgeteilt sind, die in die gleiche Richtung weisen. So fanden z. B. J. Sakurada und S. Lee[3]) bei Azetylzellulose, gelöst in Chloroform, gleichfalls eine Unabhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration, für die die genannten Forscher ebenfalls Solvatationseffekte verantwortlich machen.

Es sei bemerkt, daß voranstehende Betrachtungen sich auf Konzentrationen bis zu etwa ~ 12 Proz. Azetylzellulose beziehen, d. h. bis zu Konzentrationen, bei denen die Lösungen noch nicht zu Gelen erstarrten.

3. Von H. Erbring und Mitarbeitern sind vor einiger Zeit Stabilitätsuntersuchungen an Lösungen natürlicher und synthetischer Hochmolekularer u. a. auch an Azetylzellulose[4]) bei Zufügung polarer Nichtlöser mitgeteilt worden. Es wurde hierbei beobachtet, daß bei Zufügung von Alkoholen zu einer azetonischen Lösung von Azetylzellulose man praktisch von einem bestimmten Fällungspunkt sprechen kann. Kleinere Alkoholkonzentrationen verhalten sich, als wirkten sie entassoziierend. Diese Ergebnisse stehen somit in guter Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten dielektrischen Befunden[4a]).

Wir stellten uns nun die Frage, welches der Verlauf der elektrischen Polarisation der

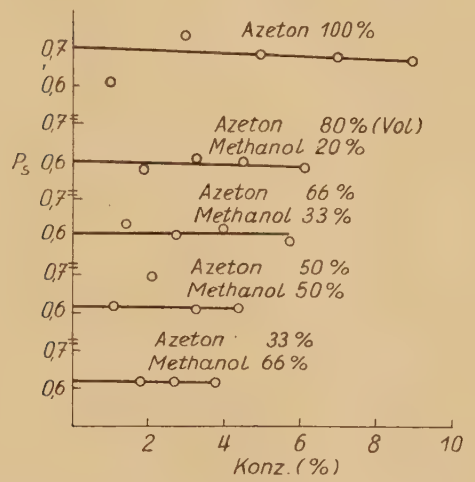


Fig. 2

[3]) J. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **72**, 320 (1935).

[4]) H. Erbring und K. Wenstöp, Kolloid-Z. **85**, 346 (1938); H. Erbring, Kolloid-Z. **90**, 257 (1940).

[4a]) Siehe z. B. auch E. Steurer, S. 334/335 des vorliegenden Heftes.

Azetylzellulose in Azeton-Alkohol(Methanol)-Gemischen ist. Beobachtet man hier ebenfalls eine Unabhängigkeit des Polarisationswertes von der Konzentration? Die Ergebnisse sind graphisch in Fig. 2 dargestellt[5]). Auch hier erhält man das gleiche Bild, kein Auftreten momentändernder Assoziate. Der Polarisationswert selbst verringert sich bei Zufügung von Methanol um etwa 15 Proz., eine Folge der Bindung von Methanolmolekülen.

4. Wie bereits erwähnt, kann man aus der Lösungsmittelabhängigkeit der („scheinbaren") spezifischen Polarisation, im einzelnen aus der Ermittelung des Polarisationsverlustes, der die Folge einer verschieden starken Fixierung von Lösungsmitteldipolen durch die Azetylzellulose ist, den fest gebundenen Lösungsmittelanteil, die primäre Solvatation, berechnen. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, daß jedes wirksame Partialmoment der Azetylzellulose durch den Solvatationsvorgang im Dipolmoment zu Null kompensiert wird und als wahrer Polarisationswert der Wert in dem unpolaren Lösungsmittel Dioxan gewählt wird. Bei unseren früher mitgeteilten Solvatationszahlen[6]) haben wir nun als Dioxanwert einen Wert aus dem Schrifttum entnommen[7]). Nachdem wir jetzt die Konzentrationsabhängigkeit dieses Wertes in Dioxan festgestellt und ermittelt haben, kommen wir bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung auf einen erheblich höheren Wert als dort angegeben ($1{,}43_{extrap.}$ gegenüber 0,9). Wir teilen daher nachfolgend in Tabelle II die neuen verbesserten Solvatationszahlen mit, die entsprechend größere Werte besitzen, absolut genommen jedoch immer noch sehr klein sind (3 bis 6 Moleküle Lösungsmittel pro C_6-Gruppe).

ΔP stellt die Differenz zwischen dem gemessenen Wert der Molekularpolarisation der Azetylzellulose und dem Wert in Dioxan dar. P_0 ist die

Tabelle II. Solvatationszahlen von Azetylzellulose.

Lösungsmittel	$\Delta P/P_0$	$\frac{\Delta P/P_0 \cdot MG_{LM}}{246}$
Dichloressigsäure . . .	4,6	2,42
Anilin	6,8	2,52
Essigsäureanhydrid . .	3,8	1,58
Methylglykolazetat . .	3,6	1,73
Milchsäureäthylester. .	3,3	1,58
Azeton	4,1	0,97

[5]) Die Geraden sind aus Übersichtsgründen gestaffelt eingezeichnet.

[6]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94**, 318 (1941).

[7]) W. L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939).

Orientierungspolarisation des Lösungsmittels, die sich als Differenz ihrer Molekularpolarisation und -refraktion ergibt. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die Anzahl Gramm des Lösungsmittels, die von 1 g Azetylzellulose in primärer Solvatation gebunden sind. Die Zahl 246 stellt das Molekulargewicht der C_6-Einheit dar.

5. F. H. Müller[8]) hat bei Ermittelung der Molekularpolarisation von Chlorbenzol in einer großen Zahl von Lösungsmitteln sich die Frage gestellt, ob die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels der maßgebende Parameter für die Molekularpolarisation ist, oder ob noch andere Gründe hierbei zu berücksichtigen sind. Er fand, daß die Polarisationswerte in 34 untersuchten Lösungsmitteln, gegen die Dielektrizitätskonstante aufgetragen, sich in guter Näherung um eine S-förmige Kurve ordnen, vorausgesetzt, daß der Gaswert mit berücksichtigt wird. Wir haben einmal versucht, ob auch unsere Werte sich in einer ähnlichen einsinnigen Weise ordnen lassen, wenn man sie gegen die Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Lösungsmittel aufträgt. Das Ergebnis ist aus Fig. 3 zu entnehmen. Man findet

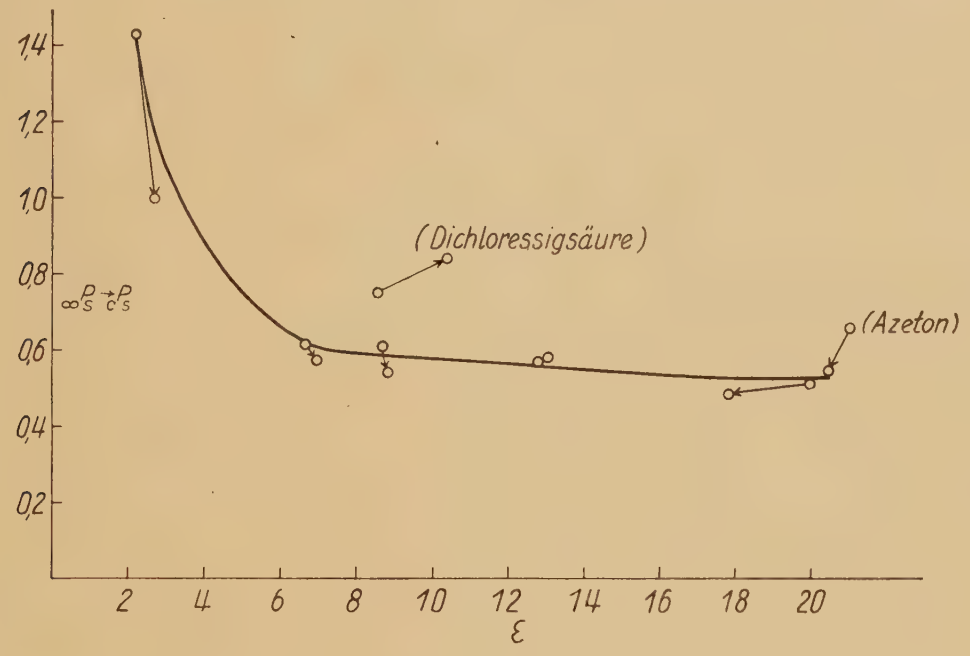


Fig. 3

einen Verlauf, der der Müller'schen Darstellung sehr nahe kommt. Daß die Kurve die S-Schleife nicht zeigt, hat seinen Grund in der Unmöglichkeit, den Gaswert mit zu verwenden. Natürlich streuen die Werte stark (siehe besonders Dichloressigsäure und Azeton), auch müßten sie durch ein Vielfaches an Lösungsmitteln ergänzt werden, wollte man etwa Aussagen machen über Anordnung der Zelluloseketten und Lösungsmitteldipole zueinander. Auch F. H. Müller selbst zieht zur Deutung der bei ihm auftretenden Ausnahmen Molekülverbindungsbildung oder Zusammentritt zu speziellen Typen heran. Daß für das vorliegende Beispiel nicht ohne weiteres Dipolschwarmbildung im Sinne von van Arkel-Snoek[9]) angenommen werden kann, geht aus Messungen anderer Forscher mit aller Deutlichkeit hervor, insbesondere aus den Untersuchungen von K. Heß und Mitarbeitern[10]), die bekanntlich eindeutige Kennzeichen von Verbindungsbildungen zwischen Zellulosederivaten und Lösungsmittelmolekülen feststellen konnten. Auch unsere eigenen, geringe Beträge einnehmenden, dielektrisch bestimmten Solvatationen sprechen gegen eine alleinige Annahme einer Schwarmbildung im Sinne von van Arkel. Die graphische Prüfung der Müller'schen Beziehung besagt daher, daß

[8]) F. H. Müller, Physik. Z. **34**, 689 (1933); **38**, 283 (1937).

[9]) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Z. **33**, 662 (1932); **35**, 187 (1934); Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 159 (1932).

[10]) Siehe z. B. K. Heß, C. Trogus, T. Tomonari, Z. physik. Chem. Abt. B **16**, 351; **17**, 241 (1932).

man bei hochmolekularen Dipolsubstanzen sowohl chemische wie physikalisch-statistische Gesichtspunkte heranziehen muß, um die Wechselwirkung zwischen ihnen und den Lösungsmitteldipolen verständlich zu machen.

Zusammenfassung.

1. Die spezifische Polarisation von Azetylzellulose in Dioxan wird gemessen. Sie zeigt eine Abnahme mit der Konzentration.

2. Die Konzentrationsunabhängigkeit der Polarisation von Azetylzellulose in Dipollösungsmitteln wird diskutiert. Sie wird erklärt 1. auf Grund einer Konzentrationskonstanz der Solvatation und 2. auf Grund einer Assoziationshemmung durch Solvatation mit polaren Lösungsmittelmolekülen.

3. Die spezifische Polarisation in Azeton-Methanol-Gemischen wird gemessen und gleichfalls konstant gefunden.

4. Es werden neue Solvatationszahlen für Azetylzellulose mitgeteilt, die zwischen 3 und 6 Lösungsmittelmolekülen pro 1 C_6-Gruppe liegen.

5. Es wird ein kurzer Hinweis gegeben, bei der Solvatation der Azetylzellulose sowohl chemische wie physikalisch-statistische Wirkungen zu berücksichtigen.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Ostwald für das Interesse an voranstehender Arbeit, Herrn F. H. Müller für Diskussionen. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative Hilfsmittel.

Einzelvorträge.

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A.G. in Berlin-Siemensstadt.

Über Oberflächenerscheinungen von isolierenden Flüssigkeiten unter dem Einfluß elektrischer Gasentladungen.

Von Theodor Rummel (Berlin-Charlottenburg).

(Eingegangen am 10. Juli 1941)

1. Reihenschaltung von Gasentladungsstrecke und isolierender Flüssigkeit.

a) Kräfte.

Die isolierende Flüssigkeit bedecke eine Elektrode der Gasentladungsstrecke, wie Fig. 1 zeigt. Unter dem Einfluß eines normal zur Flüssigkeitsoberfläche stehenden elektrischen Feldes treten zunächst, solange noch keine Entladung gezündet hat, Zugkräfte auf die Flüssigkeitsoberfläche auf, wie Fig. 2 zeigt. Deren Größe ist bekanntlich gegeben durch den Unterschied der elektrischen Energiedichten in den beiderseitig der Scheidelinie Flüssigkeit—Gasstrecke benachbarten Grenzgebieten. Diese Kräfte erhalten also die Größe:

$$\frac{\mathfrak{E}_1^2 \varepsilon_1}{2} - \frac{\mathfrak{E}_2^2 \varepsilon_2}{2}$$

in dem vom AEF.[1]) vorgeschlagenen System. Es bedeutet darin: ε_1 = Dielektrizitätskonstante im Gebiete 1 bezogen auf die Influenzkonstante $\varepsilon_0 = 0{,}886 \cdot 10^{-13}$ F/cm, ε_2 = entsprechender

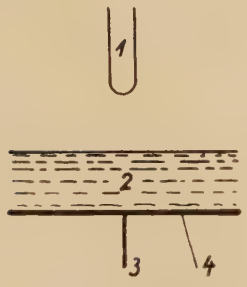


Fig. 1. Reihenschaltung der dielektrischen Flüssigkeit mit der Entladungsstrecke.

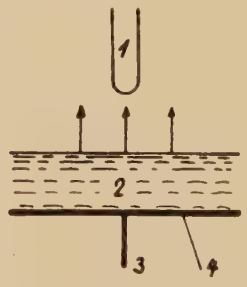


Fig. 2. Reihenschaltung der dielektrischen Flüssigkeit mit der Entladungsstrecke. Wirkung des Feldes.

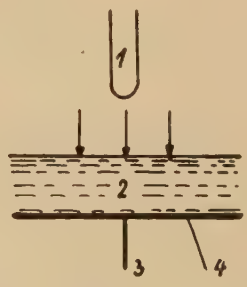


Fig. 3. Reihenschaltung der dielektrischen Flüssigkeit mit der Entladungsstrecke. Einfluß der Entladung.

1 Gegenelektrode, 2 Öl, 3 Elektrodenzuleitung, 4 Belegung, Pfeile = Kraftrichtung.

[1]) Entwurf des AEF. ETZ. **53**, 138 (1932).

Wert für das Gebiet 2, $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ sind die Feldstärken in den betreffenden Gebieten.

Das somit erläuterte Kräftebild ändert sich nun nach erfolgter Zündung einer Entladung (hier Entladung an der Spitze *S*, siehe Fig. 3) sobald Ladungsträger auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffen. Es tritt damit eine Oberflächenladung in der obersten Flüssigkeitsschicht auf, gleichzeitig werden die energetischen Verhältnisse beiderseitig der Grenzlinie grundlegend verschoben.

In diesem Zustande ist die Anordnung am einfachsten als Kondensator aufzufassen, dessen Dielektrikum die Schicht der isolierenden Flüssigkeit bildet. Die beiden Belegungen sind dann unten die Metallunterlage und oben die mit Ladungsträgern behaftete Flüssigkeitsoberfläche. Es treten nun überwiegende Kräfte auf, welche die beiden Belegungen einander zu nähern versuchen (Fig. 3). Gleichzeitig ist der Potentialunterschied im Gasraume infolge der brennenden Entladung bedeutend kleiner geworden. Von der insgesamt zur Verfügung stehenden Potentialdifferenz entfällt nunmehr ein größerer Anteil auf das von der dielektrischen Flüssigkeit erfüllte Gebiet.

Ist U die sich somit an der Flüssigkeitsschicht einstellende Spannung, d die Schichtstärke und ε die entsprechende, auf die Influenzkonstanz ε_0 bezogene Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, so ist die auf eine Flächeneinheit zwischen Oberfläche und Metallgrund angreifende Zugkraft gegeben durch den Ausdruck:

$$P_z \text{ (Zugkraft in dyn/qcm)} = 0{,}443 \cdot 10^{-6} \frac{U^2 \cdot \varepsilon}{d^2}.$$

Zu diesen Zugkräften zwischen Oberfläche und Grundmetall gesellen sich, sobald infolge der Zugkräfte eingetretener Labilität Abweichungen vom Krümmungsradius ∞ der Oberfläche eintreten, Abstoßungskräfte der einzelnen gleichnamig geladenen Oberflächenteilchen, die bereits von R. Auerbach[2]) für den Fall elektrostatisch geladener Kugelgrenzflächen vorwiegend leitender Flüssigkeiten abgeleitet worden sind. Auerbach gelangt für die von ihm definierte elektrostatische Expansivspannung zu dem Ausdruck:

$$\frac{V^2}{16\,\pi r} \text{ dyn/qcm.}$$

Darin ist nach Auerbach $V = e/r$, worin r = Radius der Kugel und e die Zahl der Potentialeinheiten, mit der die Kugel aufgeladen ist, darstellt. Auch diese Kräfte sind nicht klein, wie Auerbach durch die Zerstäubung (also Ausbildung negativer Oberflächenspannungen) von mehr oder weniger leitfähigen Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohole usw. zeigen konnte.

Die sich infolge der sich einstellenden kombinierten Kraftwirkung ergebenden Oberflächenerscheinungen sollen nun behandelt werden.

b) Oberflächenerscheinungen.

Die folgend beschriebenen Oberflächenerscheinungen treten nur bei isolierenden Flüssigkeiten in Erscheinung, bei denen sich eine genügende Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und Grundmetall ausbilden kann. Zum Unterschiede können die von Auerbach festgestellten, zur Zerstäubung führenden negativen Oberflächenspannungen mit der von ihm verwendeten Versuchseinrichtung am besten mit möglichst leitfähigen Flüssigkeiten beobachtet werden.

α) Aufhebung der Benetzung zwischen isolierender Flüssigkeit und Unterlage. Bei der Reihenschaltungsanordnung von Entladung und Flüssigkeit tritt als Folgeerscheinung der oben besprochenen „Entladungskräfte" eine Aufhebung der Benetzung ein, wenn die Flüssigkeitsschicht nicht allzu stark ist, so daß die Kräfte ausreichen, sie bis zum Metallgrunde durchzudrücken. Zur Einleitung dieses Vorganges genügen geringste Abweichungen der Oberfläche vom ebenen Zustand, weil damit sogleich Feldstärkenerhöhungen und damit Anziehungskraftverstärkungen an den Stellen eintreten, deren Abstand zum Metallgrunde oder zur leitfähigen Unterlage geringer als derjenige der Nachbargebiete ist. Im Falle von Wechselspannungsentladungen kann die Unterlage auch ausreichend leiten, wenn sie die zur Speisung der Entladung notwendigen Ströme als Verschiebungsströme durchtreten läßt.

Die Aufhebung der Benetzung geschieht bei nicht allzu dickflüssigen Ölen so schnell, daß man mit bloßem Auge diesem Vorgang kaum zu folgen vermag. Fig. 4 ist eine photographische Abbildung eines Teiles einer doppelwandigen Glasröhre, deren innerer Raum mit Wasser als elektrische Belegung gefüllt ist. Die Röhre berührt auch mit der äußeren Wandung Wasser. Durch Anlegung einer Wechselspannung ausreichender Höhe und Frequenz (hier 500 Hz, 8 KV) gelingt es leicht, im wasserfreien, von den koaxialen Glaswänden eingeschlossenen Raume eine Gasentladung zu zünden. Die Innenwände sind mit einer dünnen benetzenden Paraffinölschicht bedeckt.

Fig. 5 ist etwa $^1/_{60}$ sec nach Einschalten der Entladung aufgenommen. Die Benetzungsaufhebung ist deutlich zu erkennen. Mit leitfähigen

[2]) R. Auerbach, Kolloid-Z. **43**, 114 (1927) und DRP. 521644; 483112.

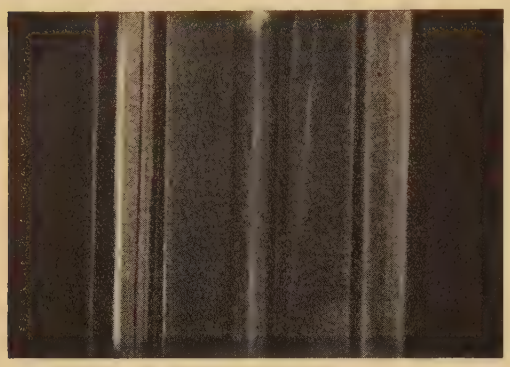


Fig. 4. Photographie eines doppelwandigen Glasrohres, dessen nach der Ringkapillare zugewendeten Glasflächen ölbenetzt sind.

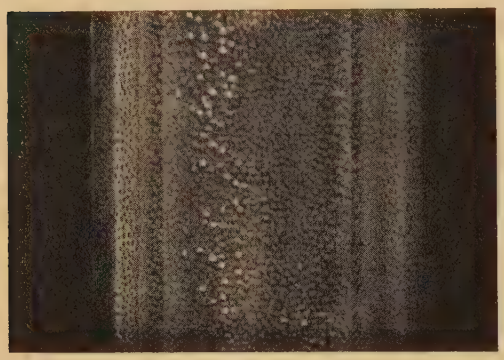


Fig. 5. Wie Fig. 4, jedoch Benetzungsaufhebung infolge Entladungseinwirkung.

Flüssigkeiten gelingt dieser Versuch nicht. Ebensowenig genügt der bloße Feldeinfluß, wie man sich leicht durch Einschalten der Spannung bei höheren Gasdrucken, wo noch keine Entladung auftritt, oder durch Wahl solcher Spannungswerte, die unmittelbar unter dem zur Entladungszündung ausreichenden Werte liegen, überzeugen kann.

Eine genaue Betrachtung des Zustandes der Benetzungsaufhebung zeigt, daß der Randwinkel der einzelnen Tropfen gegen die Unterlage größer als 90° ist, wobei der Winkel innerhalb der Flüssigkeit gemessen wird. Außerdem ist eine Strömung in den einzelnen Tropfen erkennbar, welche inmitten der auf der Unterlage stehenden, gedachten Senkrechten vom Metallgrunde gegen die Oberfläche verläuft und auf dieser von oben nach unten gehend wieder den Metallgrund erreicht. Die Gasentladung brennt infolgedessen nicht nur zwischen Gegenpol und flüssigkeitsfreier Unterlage, sondern es führt eine gewisse Entladungszweigströmung auch zur dauernden Belieferung der Tröpfchenoberflächen mit Ladungsträgern, so daß die Gesamterscheinung kontinuierlich abläuft.

β) Oberflächenfiguren. Ist die dielektrische Flüssigkeitsschicht stark genug, um durch die oben erwähnten Kräfte nicht bis zum Grunde zerteilt zu werden, unterbleibt also die Benetzungsaufhebung, so treten doch eigenartige Oberflächenveränderungen ein, welche weiter unten auch photographisch festgehalten sind.

Die erste Entwicklungsphase der Erscheinungen verläuft fast stets so wie bei der Benetzungsaufhebung. Es treten also Zugkräfte auf die Flüssigkeitsoberfläche gegen den Metallgrund zu auf, was so aussieht, als ob die Entladung einen Druck auf die Flüssigkeitsoberfläche ausüben würde. (Der gewöhnliche allgemein bekannte Reaktions-

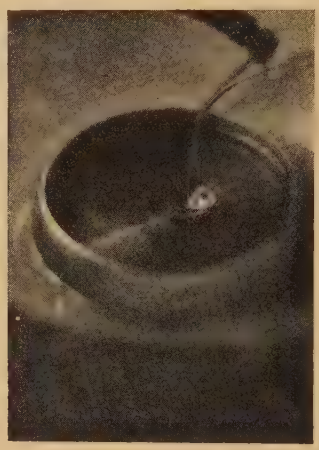


Fig. 6. Isolierflüssigkeit in Schale von 8 cm ⌀ kurz nach Einschalten einer an der Spitze sitzenden Gleichspannungskoronaentladung.

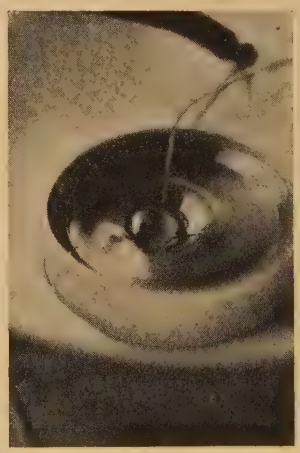


Fig. 7. Ausbildung einer Oberflächenfigur $^1/_{10}$ sec später wie Fig. 6 aufgenommen.

druck der Entladung auf die Elektrodenflächen ist für diesen Vorgang übrigens nicht verantwortlich zu machen. Dieser ist um Größenordnungen kleiner als zur Auslösung der Erscheinungen notwendig wäre, wovon man sich leicht durch einen Parallelversuch mit einer leitfähigen Flüssigkeit — etwa Wasser — überzeugen kann. Obwohl auch dann der Entladungsreaktionsdruck vorhanden ist, bleiben die Oberflächenerscheinungen aus).

Nach sehr kurzer Zeit (abhängig von der Zähflüssigkeit des Versuchskörpers) treten charakteristische Oberflächenfiguren auf. Diese sind u. a. Kugelkalotten, ferner von Polygonen begrenzte, erhöhte, auf der allgemeinen Flüssigkeitsoberfläche aufsitzende Gebilde; auch konzentrisch angeordnete Figuren, ferner sehr unregelmäßige Gebilde.

Es zeigt sich, daß die Art dieser Figuren weniger eine Funktion der Zähflüssigkeit ist, vielmehr von anderen Eigenschaften der Versuchs-

Fig. 8

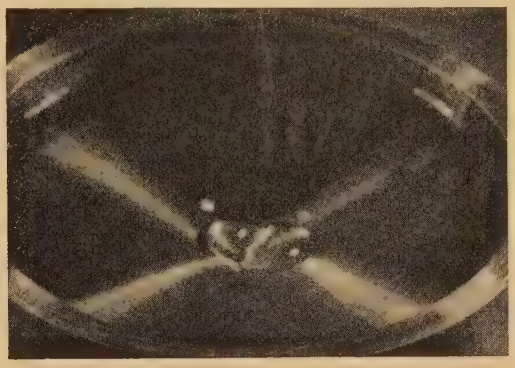


Fig. 11

Fig. 9

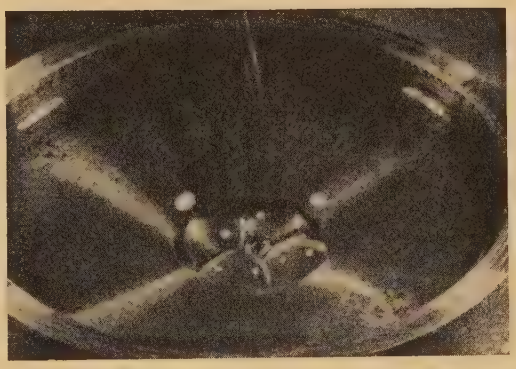


Fig. 12

Fig. 10

Fig. 13

Fig. 8, 9, 10, 11, 12 und 13. Entwicklung der Oberflächenfiguren an einem Rüböl.

körper abzuhängen scheint. Jedoch sind diese Zusammenhänge noch nicht erforscht.

Rein theoretisch betrachtet müßte die Flüssigkeitsschicht (aus energetischen Gründen) unter der Einwirkung der Oberflächenkräfte sowie der einsetzenden Ladungsträgerströmung in Zylinder unterteilt werden, deren Deckelflächen durch regelmäßige Sechsecke umschlossen werden, ähnlich wie dies bei Herstellung eines Temperaturgefälles in einer Schicht geschmolzenen Paraffins leicht beobachtet werden kann (Benard-Effekt). Tatsächlich wird häufig eine starke Neigung der Oberfläche beobachtet, sich in die typischen Benard-Figuren zu unterteilen, jedoch gelang es nicht, diese Erscheinung stabil zu erhalten — vielmehr stellten sich als Dauerfiguren immer andere Gebilde ein. Zu einer einfachen qualitativen Abschätzung der zu erwartenden Elektrokonvektion wurde jedoch trotzdem eine Unterteilung in regelmäßige Sechsecke angenommen. Aus der an anderer Stelle[3]) vorgenommenen Berechnung sei hier nur das Resultat wiedergegeben. Die Konvektionsleitfähigkeit wird:

$$\varkappa = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{U^2}{d^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{r} \cdot \frac{1}{w};$$

Darin ist U = Spannung zwischen Oberfläche und Grund; d = Schichtdicke der Flüssigkeit; ε = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit; r = Radius des umschriebenen Kreises der Sechseckfigur; w = ein von der Zähigkeit und vom Strömungszustand (Struktur-, laminare oder turbulente Strömung) abhängiger „Widerstand" von der Dimension Masse/Zeit.

w ist einer mathematischen Behandlung schwer zugänglich; für den Fall der laminaren Strömung wird w unabhängig von der Geschwindigkeit. Für diesen Fall ist obige Gleichung für $\varkappa$ aufgestellt.

Die Messung der durch die isolierenden Schichten fließenden, infolge der Elektrokonvektion auftretenden Ströme ergab unabhängig von der Art der Oberflächenfiguren ein mit der theoretisch abgeleiteten Leitfähigkeit qualitativ übereinstimmendes Bild[3]).

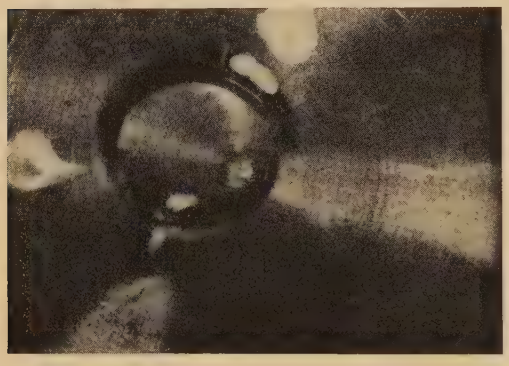


Fig. 14

Fig. 16

Fig. 15

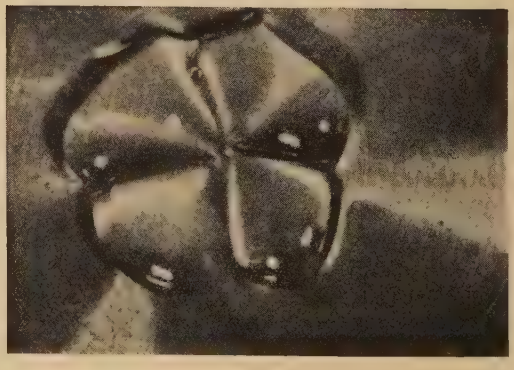


Fig. 17

Fig. 14, 15, 16 und 17.
Verlauf der Teilung einer Oberflächenfigur (Kugelkalotte) bei Erhöhung der Entladungsspannung (Rüböl).

[3]) Th. Rummel, Wiss. Veröff. Siemens, Werkstoffsonderheft **1940**, 278.

An Hand photographischer Aufnahmen soll nun die hier mehr interessierende Ausbildung und Gestalt der Oberflächenfiguren verfolgt werden.

Fig. 6 stellt die in einer kleinen Schale von etwa 8 cm Durchmesser befindliche Isolierflüssigkeit dar, kurz nachdem die Entladung von der sichtbaren gekrümmt hergeleiteten Spitze gezündet hat. Die ganze Anordnung befindet sich in freier Luft. Die Vertiefung auf der Öloberfläche ist gut zu erkennen.

Fig. 7 ist etwa $^1/_{10}$ sec später aufgenommen. Hier hat sich bereits eine Oberflächenfigur ausgebildet, die aus einem zentralen Rundhügel und einem diesen konzentrisch umgebenden Ringwall besteht. Die Elektrokonvektion verläuft dabei so, daß die absteigende Flüssigkeit in dem zwischen Hügel und Ringwall liegenden tiefgelegenen Kreisring verschwindet. Das verwendete Öl war Rüböl. Die Spannung (Gleichspannung von etwa 20 KV) wurde zwischen Spitze und Metallgrund

Fig. 18

Fig. 19

Fig. 20

Fig. 18, 19 und 20. Entwicklung der Oberflächenfiguren bei einem Maschinenschmieröl mineralischer Herkunft bei Erhöhung der Entladungsspannung.

Fig. 21. Oberflächenfiguren bei Clophen.

Fig. 22

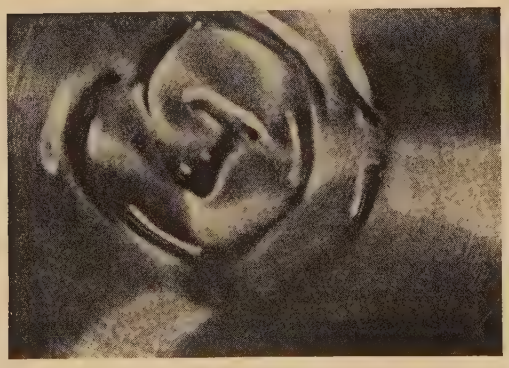


Fig. 23

Fig. 22 und 23. Oberflächenfiguren bei einem Mischöl (Mineralöl + hochmolekulare synthetische Körper).

mittels einer Influenzmaschine aufrechterhalten. Die Fig. 8, 9, 10, 11, 12 und 13 stellen eine andere Versuchsreihe mit einem Rüböl, jedoch anderer Herkunft, aber gleicher Zähigkeit dar. Die Fig. 14, 15, 16, 17 bringen den Teilungsvorgang der Oberflächenfiguren mit steigender Spannung, ebenfalls für Rüböl.

Gänzlich anders verläuft diese Entwicklung bei einem Maschinenschmieröl mineralischer Herkunft, wie aus den Fig. 18, 19, 20 zu ersehen ist.

Bei einem synthetischen Öle, einem chlorierten Produkt, dem sog. Clophen, wurden wieder andere Figuren beobachtet, was aus Fig. 21 hervorgeht.

Die Fig. 22 und 23 stellen die Oberflächenfiguren eines Öles dar, welches durch Zusammenmischen von Mineralöl mit hochmolekularen synthetischen Körpern erzielt wurde. Eigenartig ist hierbei die spiralige Anordnung.

Bei allen diesen Aufnahmen bewegten sich die verwendeten Gleichspannungen zwischen 20 und 40 KV. Die Abstände der Spitzen gegen die Oberflächen waren durchschnittlich 25 mm. Die Ölzähigkeiten lagen bei etwa 600 cp/20° C mit Ausnahme derjenigen des Clophens (Fig. 21), welches etwa 20000 cp bei 20° C hatte.

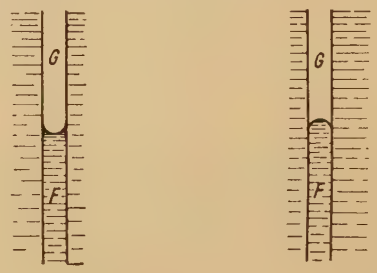
Fig. 24. Schaumbildung bei einer sehr dünnen Isolierflüssigkeit unter dem Einflusse einer elektrischen Koronaentladung.

Werden sehr dünnflüssige isolierende Substanzen in gleicher Weise behandelt, so treten so heftige Wirbelbewegungen auf, daß es zum Aufschäumen kommt, wie aus Fig. 24 zu ersehen ist. Hier wurde Tetrachlorkohlenstoff einer Entladung von etwa 30 KV ausgesetzt. Die Polarität der Spitze ist bei all diesen Erscheinungen ohne Einfluß.

2. Parallelschaltung von Gasentladungsstrecke und isolierender Flüssigkeit.

a) Kräfte.

Ist eine isolierende Flüssigkeit mit einer Gasstrecke parallel geschaltet, wie Fig. 25a und b



a) ohne Entladung. b) mit Entladung.
Fig. 25a und b. G = Gasraum. F = Flüssigkeit.

zeigt, so treten, sobald zwischen den beiden Belegungen ein Potentialunterschied herrscht, Kräfte an der Grenzlinie Flüssigkeit—Gas auf, welche den Körper mit der höheren Dielektrizitätskonstante (meist die Flüssigkeit) gegen den mit der niedrigeren zu bewegen suchen. Ihre Größe ist gegeben durch den Unterschied der elektrischen Energiedichten in den beiden Medien, also durch den Ausdruck $\frac{\mathfrak{E}_1^2 \varepsilon_1}{2} - \frac{\mathfrak{E}_2^2 \varepsilon_2}{2}$. Dieser Ausdruck gleicht formal demjenigen bei der Reihenschaltung bereits angewendeten.

Besondere Verhältnisse treten ein, wenn, was zur Erzielung gleichmäßiger Entladungen immer angewendet werden muß, die beiden Elektroden nicht blank sind, sondern Stabilisierungsschichten tragen. Bei Bestehen einer Gasentladung bricht dann die Feldstärke im Entladungsraume stark zusammen, während sie im Flüssigkeitsraum in vorheriger Höhe bestehen bleibt. Nach Zündung der Entladung wird also $\mathfrak{E}_2^2 \ll \mathfrak{E}_1^2$, und es kann in Annäherung die nun entgegengesetzt wirkende Querkraft beschrieben werden durch den Ausdruck $\frac{\mathfrak{E}_1^2 \varepsilon_1}{2}$; $\mathfrak{E}_1$ und ε_1 beziehen sich auf die Flüssigkeit.

Daneben kommt aber auch noch durch die Beladung der an die Gasentladungsstrecke tangierenden Randwinkelzone mit Ladungsträgern eine weitere Kraftwirkung zustande, die mit der oben behandelten, bei Reihenschaltung aufgetretenen identisch ist. Diese wird sowohl bei Verwendung von blanken wie auch von mit Stabilisierungsschichten bewehrten Elektroden beobachtet. Infolge dieser Kräfte wird die Benetzung zwischen Wand und Flüssigkeit auch hier aufgehoben, und

es stellt sich eine Kapillardepression auch bei sonst benetzenden Flüssigkeiten ein. Dieser seiner Herkunft wegen hier kurz als „Entladungskapillardepression" bezeichnete Vorgang wirkt sich wie die gewöhnliche Kapillardepression in engen Spalten oder Ringkapillaren stärker aus als in weiten.

Durch die gemeinsame Kraftwirkung wird die isolierende Flüssigkeit stark nach unten (bei oben liegendem Gasraume) gepreßt, sobald eine Entladung gezündet hat. Infolge der Benetzungsaufhebung kommt es außerdem zu einer Ablösung der Flüssigkeit von den Wänden auf weite Strecken. Dabei tritt dann noch häufig, wenn sich infolge entladungschemischer Einwirkung Gase (sowohl physikalisch als auch chemisch gebundene) aus der Flüssigkeit entwickeln, ein regelrechtes Aufschäumen ein.

Fig. 26. Paraffinöl in Ringkapillare ohne Entladung.

Fig. 27. Schaumbildung bei Entladungseinwirkung.

Dieser Aufschäumvorgang ist in den Fig. 26 und 27 festgehalten. Fig. 26 stellt den Zustand in einer Siemens-Röhre, deren Ringkapillare teilweise mit Paraffinöl gefüllt ist, dar, bevor noch eine Entladung gezündet hat. Nach Einschalten der Wechselspannungsentladung (500 Hz, Gesamtspannung an den Wasserbelegungen etwa 6 KV, Brennspannung in der Kapillare etwa 0,6 KV) tritt spontanes Aufschäumen ein. Fig. 27 zeigt deutlich die starke anhaltende Schaumentwicklung.

In Fig. 28 ist der Schaum im eigenen Entladungslicht aufgenommen.

Fig. 28. Schaumbildung an isolierender Flüssigkeit im Entladungslicht aufgenommen. $^1/_3$ natürliche Größe.

Zusammenfassung.

Die an isolierenden Flüssigkeiten sowohl bei Reihen-, als auch bei Parallelschaltung mit Gasentladungsstrecken zu beobachtenden Oberflächenerscheinungen werden beschrieben. Diese sind Wirbelungen mit Oberflächenfiguren, Benetzungsaufhebung und Schaumbildung. Außerdem wird ein nicht unerheblicher Stromtransport durch Konvektion festgestellt.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Züchtungsforschung, Erwin-Baur-Institut, Müncheberg/Mark.

Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen.

Von H. Ullrich (Müncheberg/Mark).

Die hier teilweise und in vorläufiger Form mitzuteilenden Versuche verdanken ihre Entstehung dem Wunsche eines Pflanzenphysiologen, mit Hilfe der Kolloidchemie eine Lösung des Problems der Kälteresistenz der Pflanzen zu erlangen.

Die Kälteresistenz der Pflanzen erweist sich wesentlich strukturabhängig. Maßgebend für die Art der Kältewirkung und Resistenz sind zunächst einmal Makrostrukturen, wie sie durch den Pflanzenbestand bzw. die Einzelpflanzen gebildet werden und damit auf das Mikroklima und seine durch Wärmeausstrahlung bedingten Komponenten Einfluß nehmen (Ullrich 1941). Doch interessieren hier ebensowenig diese Fragen wie die der Mikrostruktur, die durch den zellulären Aufbau der Pflanzen mit seinen mikroskopisch dimensionierten Räumen die Unterkühlungseffekte des Ausfrierens von Zellsaft und sonstigem Kapillarwasser in den pflanzlichen Leitungsbahnen im Gefolge hat. Daß sich auch eine Gefrierpunktserniedrigung für das Imbibitionswasser der Zellmembranen ergibt, ist schon eine Frage, die den Kolloidchemiker zum Berater des die Kälteresistenz untersuchenden Pflanzenphysiologen werden läßt, der ja nicht mehr und nicht weniger anstrebt, als mit den exakten Methoden der Physik und Chemie den strukturgebundenen Lebensvorgängen und deren Stillstand, also den Todesursachen, nachzuspüren.

Man glaubte zu Zeiten der Anfänge der Kolloidforschung, deren Resultate unmittelbar für die Klärung der Lebenserscheinungen nutzbar machen zu können, ohne zu bedenken bzw. zu erkennen, daß die biologischen Strukturen den damals bekannten Kolloidstrukturen, mit denen sie in Beziehung gesetzt wurden, keineswegs entsprachen. So meinte man auch, daß die rein physikalisch bedingte Gefrierpunktserniedrigung durch die mehr oder weniger hohe osmotische Konzentration der Zellsäfte in den pflanzlichen Zellen zusammen mit den semipermeablen Eigenschaften der Protoplasten ausreicht, um die Unterschiede in der Frostwiderstandsfähigkeit pflanzlicher Zellen zu klären. Tatsächlich gehen z. B. bei Sortenvergleichen Gefrierpunktserniedrigung der Zellsäfte und Frostresistenz weitgehend parallel. Es gibt aber auch viele Ausnahmen von dieser Regel. Ferner kann sie grundsätzlich nicht mehr für verschiedene Pflanzenarten in Anwendung gebracht werden. Besonders gilt sie natürlich nicht für den Pflanzentod oberhalb des Gefrierpunkts, der seitens Molisch und neuerdings Seible für tropische Pflanzen exakt nachgewiesen wurde. Hier wird allgemein angenommen, daß Störungen in der Aufeinanderfolge fermentativer Abläufe die Todesursache abgeben. Daß auch solche letzten Endes auf Änderungen der Plasmastrukturen beruhen dürften, ist bisher kaum beachtet oder wenigstens nicht betont worden. Wir werden daher später noch darauf zurückkommen müssen.

In den Fällen der Kälteschädigung, in welchen Frost in den pflanzlichen Zellen zur Eisbildung führt, tritt als augenfälligste Erscheinung ein Wasserentzug aus ihnen, insbesondere aus ihrem Plasma, auf, der zum Schrumpfen und schließlich zur Plasmolyse führt, ebenso wie jeder andersartige starke Wasserentzug etwa durch osmotisch wirksame Außenlösungen (Plasmolytika) oder auch durch Austrocknen. Daß eine Plasmolyse nicht unmittelbar zum Zelltode führt, ist allgemein bekannt. Man muß nur genügend langsam deplasmolysieren, nach Eisbildung also auftauen, um bei der erneuten Wasseraufnahme durch den Protoplasten Plasmaschädigungen zu vermeiden, die zumeist durch Platzen des Plasmaschlauches entstehen. Anders ausgedrückt: Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme muß so langsam bemessen sein, daß der Plasmaschlauch der dadurch bedingten Dehnung plastisch oder elastisch ohne Zerreißen nachkommen kann, also seine Feinstruktur nicht verliert im Gegensatz zu sehr raschem Wasserentzug, bei welchem der entsprechend rasche Volumenverlust einfach durch Knittern des Plasmaschlauches ausgeglichen werden kann (Krampfplasmolyse!).

Man könnte nun unter Berücksichtigung der geschilderten Umstände erwarten, daß die Pflanzen nach eingetretenem Ausfrieren — sofern sie dieses überstehen — Kälte bis zu beliebig tiefen Temperaturen vertragen. Dies trifft aber nicht zu. Während sehr viele pflanzliche Gewebe raschestes Abkühlen auf sehr tiefe Temperaturen, etwa die der flüssigen Luft, vertragen, wobei sie verglasen — vorausgesetzt, daß sie nur ebenso rasch wieder aufgetaut werden und damit eine Eiskristallbildung vermieden wird (Luyet), also die plasmatische Struktur gewahrt bleibt — zeigen bestimmte Pflanzenarten und -sorten immer

wieder je nach den vorherherrschenden Außenbedingungen bestimmte Grenztemperaturen bei langsamem Ausfrieren unter Eisbildung, die zwischen — 0,5° C bis etwa — 30 oder — 40° C variieren. An dieser Grenze zumindest muß also die protoplasmatische Feinstruktur irreversibel zerstört werden. Wie kommt das nun zustande und wie läßt sich das vermeiden?

Diese Frage ist für die Pflanzenphysiologie und ihre Anwendungen im Pflanzenbau, ferner insbesondere in der Pflanzenzüchtung auf Frostresistenz von so großer Bedeutung, daß es sich zweifellos lohnt, ihre Beantwortung auf dem Wege eingehender Analyse zu versuchen. Eine solche Analyse dieser Vorgänge konnte vornehmlich an Untersuchungen der Strukturänderungen einsetzen, die den Wasserentzug und die Eisbildung im Zellplasma zur Folge haben. Es lag nahe, hier an die Beobachtungen von unbehäuteten Protoplasten anzuknüpfen, wie sie seitens Molisch in Gestalt der Amöben (Fig. 1) schon untersucht worden sind. Bei der Beobachtung des Ausfrierens derselben treten im Plasma auch Eiskristallbildungen auf, deren Ausbildung offenbar eine Zersprengung der Gesamtstruktur zur Folge hat; denn nach dem Auftauen waren die Amöben abgestorben und eigentümlich vakuolisiert. Molisch hat bereits diese Strukturen mit denjenigen verglichen, die man beim Ausfrieren wässeriger Gele erhält (Fig. 2). Bei solchen hat schon Ambronn festgestellt, daß die auftretenden Waben- und Fasergerüststrukturen doppelbrechend sind. Beim durch Ausfrieren abgetöteten Amöbenplasma hat Molisch solche Beobachtungen nicht angegeben, jedoch ist bekannt, daß pflanzliches Plasma bereits bei tiefer Abkühlung, das heißt also in Nullpunktsnähe, doppelbrechend wird (Ullrich 1936). Dies spricht nebst vielen anderen, hier nicht im einzelnen anzuführenden Tatsachen dafür, daß dem Protoplasma grundsätzlich Strukturviskosität zukommt. Wie für Molisch lag es also auch jetzt wieder nahe, an das Verhalten wässeriger Gele anzuknüpfen, um die Todesursachen in gewisser Analogie verstehen zu lassen.

Nun zeigt aber pflanzliches Plasma noch die Eigentümlichkeit, daß der Gefriertod je nach der Vorbehandlung des Materials bei verschieden tiefer Temperatur eintritt. Wenn die Pflanzen vor dem Frosteintritt einige Zeit bei niedriger Temperatur gehalten werden, tritt eine sogenannte Härtung ein, bei welcher nach den Feststellungen von Kessler, sowie Kessler und Ruhland, eine erhöhte Hydratation des Plasmas sowie eine größere Permeabilität erreicht wird. Die Folge ist,

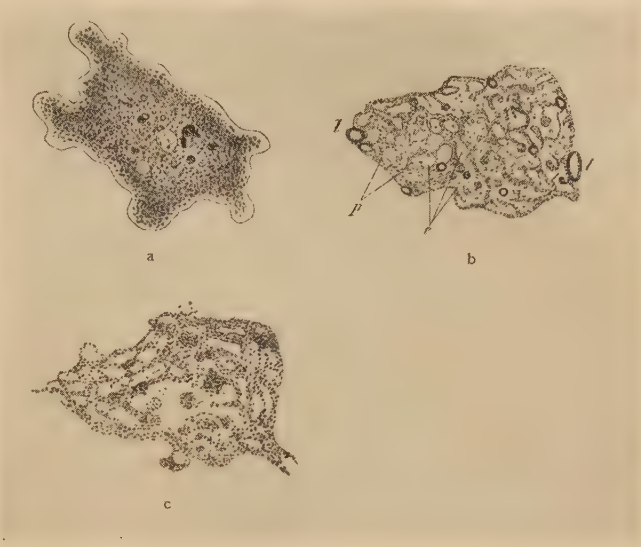


Fig. 1. Amöbe. Vergr. etwa 300. a Intakt. Die kleinen zahlreichen Körper sind Kristalle, dazwischen liegen Vakuolen und Nahrungsballen. b Gefroren. Innerhalb der Amöbe bildet sich an zahlreichen Punkten unter Abscheidung von Luftbläschen l Eis auf Kosten des Plasma- und Vakuolenwassers; dadurch wird das Plasma p samt seinen festen Einlagerungen (Kristalle, Nahrungsballen) zwischen die Eisklümpchen e als unregelmäßiges Gerüstwerk zusammen gedrängt. c aufgetaut. Die Amöbe zeigt deutlich die Lakunen, welche vorher von Eis erfüllt waren, dazwischen das tote Plasmagerüst. Aus Molisch (1897).

Fig. 2. Wässerige 2proz. Gelatinelösung gefroren und sodann aufgetaut. Vergr. ca. 300. Aus Molisch (1897).

daß die Temperatur, bei welcher der Tod eintritt, gesenkt wird. Dieser Effekt steht in gewisser Beziehung zur Härtungsdauer, erreicht aber für jede Pflanzenart anscheinend eine untere, nicht überschreitbare Grenztemperatur des Gefriertodes. Dabei treten in den Zellen außerdem gelegentlich Änderungen des p_H, studiert an Preßsäften, sowie Änderungen der osmotischen Zellsaftkonzentration ein. Dies allein reicht jedoch

bei weitem nicht aus, um die Verschiebung der Todestemperatur von dicht unterhalb 0° C bis zu den schon oben angegebenen Temperaturen rein physikalisch durch osmotische Gefrierpunktserniedrigung verständlich zu machen. Es ergibt sich die Frage: Treten derartige Erscheinungen auch beim Ausfrieren wässeriger Gele auf?

Die Modellversuche hierfür wurden in erster Linie mit Gelatine und Agar vorgenommen sowie an Gemischen beider. Ihre exakte Durchführung verdanke ich meinem Mitarbeiter, Herrn van Veen.

Friert man beispielsweise 1-, 2-, 5- und 10proz. Gelatine in abgestufter p_H-Reihe (m-Zitratpuffer nach Michaelis) von p_H 1,7 bis 7,7 für 36 Stunden bei — 6° C aus, so zeigen die p_H-Werte danach alle eine Verschiebung nach dem I. E. P. Niedrigere p_H-Werte werden also erhöht, höhere erniedrigt (vgl. Fig. 3). Die p_H-Änderungen

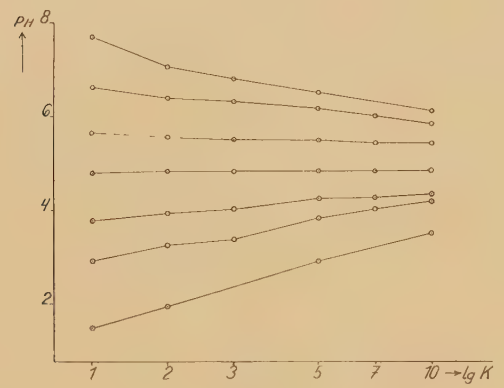


Fig. 3

sind logarithmisch proportional mit den Konzentrationen der Gelatinelösungen. Genau genommen liegt nach Messungen mit 5proz. Gelatine der p_H-Wert, dem alle Änderungen zustreben, bei 4,97 bis 4,98. Diesen Wert ungefähr erreicht auch ein auf etwa 4 m konzentrierter Zitratpuffer, so daß geringe Abweichungen in den Gelatinegelen entweder auf eine sehr geringe Änderung der Zahl der Bindungen zwischen COOH- und NH_2-Gruppen oder einfach auf gewisse Adsorptionserscheinungen zurückgeführt werden können.

So, wie sich nach Härtung die Viskosität des Plasmas verändert, ändert sich bei Gelatine nach dem Ausfrieren grundsätzlich der mit dieser zusammenhängende Erweichungspunkt. Er kann vor und nach dem Gefrieren mit Hilfe der Abtrift von Gipskristallen auf der Gelatineoberfläche, danach auch durch Verschwinden der Doppelbrechung der entstehenden Gefrierstrukturen bestimmt werden. Bei 10proz. Gelatine ist die maximale Erhöhung des Erweichungspunktes im isoelektrischen Punkte gelegen und erreicht etwa 7,5° C (vgl. Fig. 4). Bei 5proz. Gelatine ist umgekehrt die Erweichungspunkterhöhung am kleinsten beim I. E. P. 2proz. Gelatine zeigt ein ähnliches Verhalten wie 10proz. Die Erweichungspunkterhöhung ist also diesseits und jenseits des I. E. P. ungefähr proportional mit der Konzentration.

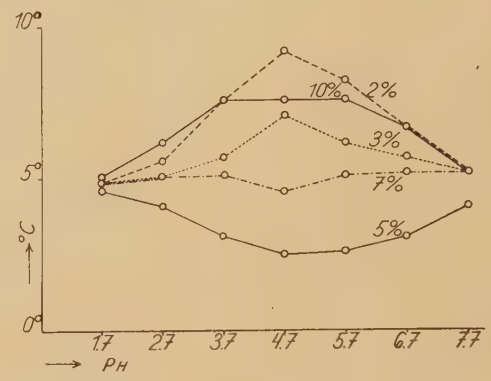


Fig. 4. Gelatine: Erhöhung des Erweichungspunktes.

Der Umkehrungspunkt liegt nach Zwischenbestimmungen der Gelatinekonzentration einerseits bei etwa 4, andererseits bei etwa 7 Proz. Bei einer Unterkühlung auf — 6° C befindet sich also eine Gelatine von etwa 5,5 Proz. im Quellungsgleichgewicht mit dem ausgefrorenen Pufferkryohydrat.

Beim Ausfrieren der Gelatinegele treten teils wabenartige Strukturen, teils faserartige Durchdringungsstrukturen auf. Sie sind, wie schon oben erwähnt, optisch aktiv mit negativem Vorzeichen in der Faserrichtung. Sie erlangen bei 7proz. Gelatine bei — 6° C Ausfrierungstemperatur und *m*-Zitratpuffer von etwa p_H 4,9 eine spezifische Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}401 \cdot 10^{-4}$, wenn bei etwa + 2° C gemessen wird. Temperaturerhöhung beim Messen vermindert die spezifische Doppelbrechung. Mit Erhöhung der Gelatinekonzentration wird auch die spezifische Doppelbrechung erhöht.

Bei Agar liegen die Verhältnisse etwas anders. Die p_H-Änderungen sind beispielsweise beim Ausfrieren auf — 10° C für 36 Stunden logarithmisch umgekehrt proportional mit den verwendeten Agarkonzentrationen, während im Zitratpuffer hier bei p_H 5,8 keine solche Änderung stattfindet (vgl. Fig. 5). Die p_H-Bestimmung erfolgt bei 20° C. Dabei sind die Agargele fest, es wäre denkbar, daß dann also nur der p_H des Kondenswassers in diesem Falle bestimmt wird, der

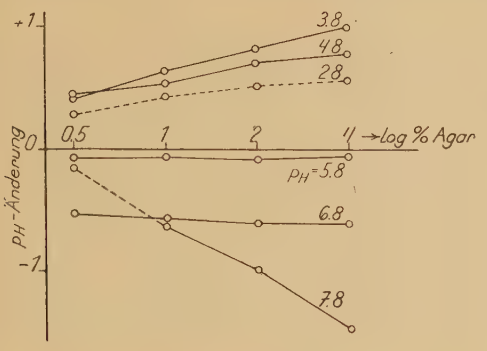


Fig. 5

durch die CO_2 der Luft dann bei etwa 5,6 bis 5,8 zu suchen sein dürfte.

Die Erweichungspunkte vor und nach dem Erfrieren sind bei Agar nicht verschieden.

Die nach dem Ausfrieren an den Faserstrukturen beobachtete Doppelbrechung ist nicht p_H-abhängig, wohl aber konzentrationsabhängig. Sie ist (vgl. Fig. 6), gemessen bei 20° C, negativ für

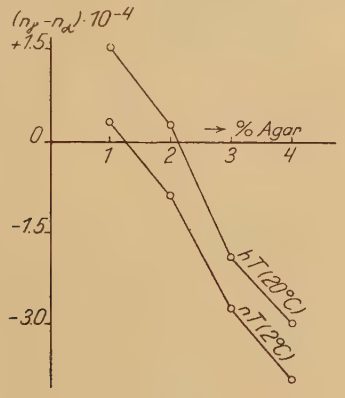


Fig. 6

höhere Agarkonzentrationen, positiv für niedrigere Konzentrationen. Bei etwa 2,2 Proz. ist die spezifische Doppelbrechung Null (Zitratpuffer!). Mißt man bei + 2° C, so liegen alle Doppelbrechungswerte niedriger, und die spezifische Doppelbrechung ist bei etwa 1,3proz. Agar gleich Null (vgl. wiederum Fig. 6). Gibt man außer den Puffersubstanzen noch Salze, beispielsweise KCl in m, 2 m, 3 m und 4 m Konzentrationen zu 2proz. Agar zu, so steigt die spezifische Doppelbrechung der gebildeten Faserstrukturen an. Sie ist dann bei + 2° C gemessen negativ. Der veränderte Brechungsindex durch die Benutzung der KCl-Lösungen wurde natürlich dabei berücksichtigt.

Nun treten bei Agar neben optisch aktiven Strukturen auch optisch inaktive Tropfenbildungen auf, die den Koazervaten Bungenberg de Jong's ähneln. Um dies näher zu beobachten, wurde beispielsweise 1proz. Agar bei p_H 4,7 (Zitratpuffer) mit 0,25, 0,5, 1, 2 und 4 m KCl ausgefroren. Das Optimum der Tropfenbildung fand sich dann bei 1 m KCl. Neben den Tropfenbildungen treten Faserstrukturen bei 0,5 m KCl auf, während bei 0,25 m KCl nur Faserstrukturen erhalten wurden, ebenso wie bei 4 m KCl.

Pektingele verhielten sich bisher grundsätzlich anders, indem sie nämlich nach dem Ausfrieren verflüssigten. Es ist dabei grundsätzlich zu bedenken, daß nicht nur die p_H-Werte als solche, sondern die durch Anionen und Kationen für die p_H-Stabilisierung benutzten Salzpuffer einen wesentlichen Einfluß ausüben dürften. Das gilt auch für alle bisher angeführten Beobachtungen, weshalb eine Variation der p_H-Lösungen vorgenommen werden mußte.

Uns interessieren natürlich in Analogie zum Protoplasma in erster Linie gemischte Gele. Wir wissen ja gar nicht, wie sich die gelartige Struktur des Protoplasmas stofflich zusammensetzt. Ich kann hier vorläufig nur auf aus Gelatine- und Agargemischen gebildete Gele eingehen, deren Ausfrierungserscheinungen studiert worden sind. Sie sollen im einzelnen nicht erörtert werden. Wesentlich ist, daß man koazervationsähnliche Erscheinungen auch schon oberhalb 0° C, beispielsweise bei + 2° C, erhält (vgl. Fig. 7a, b, c, d). Hier läßt sich beobachten, daß neben Tropfenbildungen ohne Ausfrieren schon doppelbrechende Faserstrukturen erhalten werden können. Faserstrukturbildungen lassen sich auch bei der Untersuchung von Gelen aus einem nativen oder genuinen Reserveeiweiß von Pflanzen feststellen, das nach Astbury, Dickinson und Bailey zu den globularen Proteinen gehört. Benutzt wurden von mir bisher in erster Linie die entsprechenden Eiweißfraktionen aus Lupinensamen, während die erwähnten Autoren vornehmlich solche von Soja, Erdnuß und Rizinus bei Spinnversuchen benutzten. Deren Gelieren wurde, wie neuerdings durch Chibnall und Astbury (1939) allgemein bekannt geworden ist, durch Zusätze von Harnstoff erzielt. Der Harnstoff bewirkt in diesen Fällen eine gewisse Stabilisierung der erreichten Verkettungen dieser Eiweiße in konzentrierten „Lösungen". Diese mir seit Jahren durch Permeabilitätsstudien bekannte Tatsache hat mir schon 1936 den Gedanken nahegelegt, durch Harnstoffdüngung bzw. -zufuhr in pflanzlichen Zellen die Hydratation auch des Protoplasmas zu erhöhen und so eine Art „künstliche" Härtung hervorzurufen. In einigen Fällen konnte auf diesem Wege

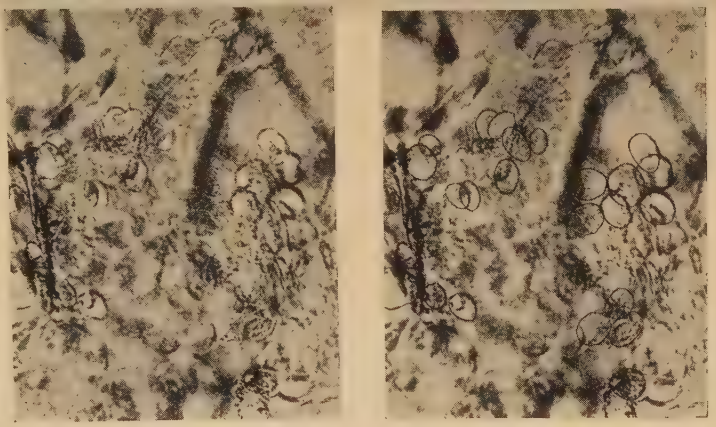


Fig. 7a. $8^1/_2$ ccm Gelatine; $^1/_2$ ccm Agar; 1 ccm H_2O; $p_H = 5{,}0$. Beobachtet bei $+ 2^0$ C. Reine Koazervation.

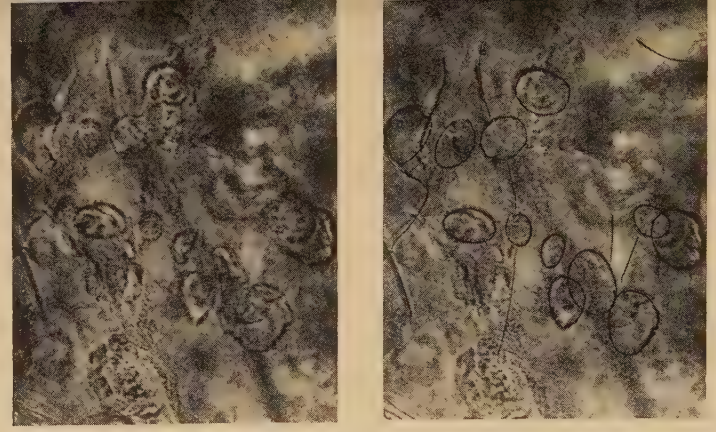


Fig. 7b. 8 ccm Gelatine; 1 ccm Agar; 1 ccm H_2O; $p_H = 5{,}0$. Beobachtet bei $+ 2^0$ C. Koazervation mit vereinzelten Faserstrukturen.

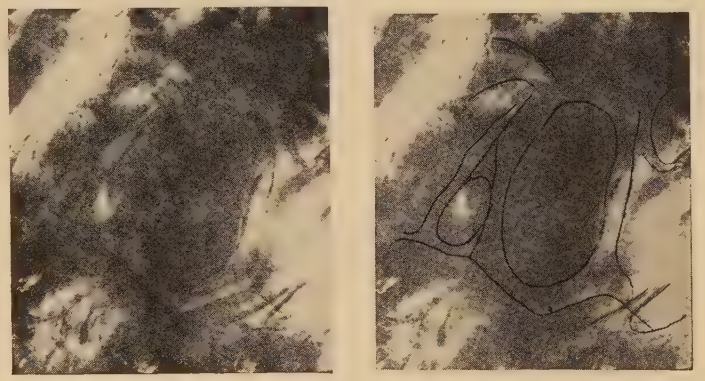


Fig. 7c. 6 ccm Gelatine; 3 ccm Agar; 1 ccm H_2O; $p_H = 5{,}0$. Beobachtet bei $+ 2^0$ C. Große Tropfen, eingelagert zwischen deutlichem „Faden" (Zwischenstufe).

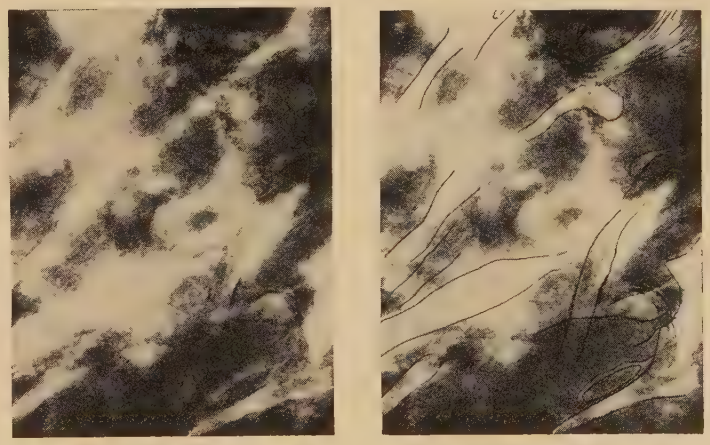


Fig. 7d. 3 ccm Gelatine (6 Proz.); 6 ccm Agar (4 Proz.); 1 ccm H_2O; $p_H = 5{,}0$. Beob. bei $+ 2^0$ C. Fadenstrukturen, Farbe scharf abgegrenzt, hier und da noch ein länglich gezogenes „Tröpfchen".

Fig. 7. Strukturerscheinungen nach Ausfrieren von Gelatine—Agar-Gemischen (—10^0 C, 24 Stunden, p_H 5,0, Zitratpuffer), beobachtet bei $+ 2^0$ C. Links: unverändertes Original; rechts: dasselbe retuschiert.

tatsächlich Erniedrigung der kritischen Erfrierungstemperatur beobachtet werden. Doch sind die Zusammenhänge dieser Erscheinungen noch nicht so klar gelegen, daß sie in dieser vorläufigen Mitteilung schon erörtert werden können. Die gesamten Fragestellungen werden in ausführlicher Weise von meinem Mitarbeiter, Herrn van Veen, noch eingehend durchgearbeitet und dann von diesem veröffentlicht werden.

Schrifttum.

H. Ambronn, Einige Beobachtungen über das Gefrieren der Kolloide. Bericht über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig **1891**, I, 28.

Astbury, Dickinson und Bailey, Biochemical J. **29**, 2351 (1935).

H. G. Bungenberg de Jong, Die Koazervation und ihre Bedeutung für die Biologie. Protoplasma **15**, 110 (1932).

A. Ch. Chibnall und W. Th. Astbury, Holl. Patentschrift Nr. 45293, ausgegeben 15. 3. 1939.

W. Kessler, Über die inneren Ursachen der Kälteresistenz der Pflanzen. Planta (Berl.) **24**, 312 (1935).

W. Kessler und W. Ruhland, Weitere Untersuchungen über die inneren Ursachen der Kälteresistenz. Planta (Berl.) **28**, 159 (1938).

B. J. Luyet, The vitrification of organic colloids and of protoplasm. Biodynamica **29** (1937).

Hans Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen (Jena 1897).

Dora Seible, Ein Beitrag zur Frage der Kälteschäden an Pflanzen bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt. Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **26**, 289 (1939).

H. Ullrich, Einige Beobachtungen über Doppelbrechung am lebenden Protoplasten, an verschiedenen Zellorganellen, sowie derZellwand. Planta (Berl.) **26**, 311 (1936).

Derselbe, Beziehungen zwischen Struktur und Frostresistenz bei Pflanzen, Forschungen für Volk und Nahrungsfreiheit (1940) (im Druck).

Diskussionsbemerkungen:

Schmidt (Gießen) fragt nach der Ursache der negativen Doppelbrechung.

Gudjons (Frankfurt a. M.): Frage nach dem Verhalten des Pektins beim Gefrieren, das nach den Ausführungen des Vortragenden den von der Technik her bekannten Tatsachen entgegensteht.

Holzapfel (Berlin): Bei der Auswertung von Versuchsergebnissen, die mit Pufferlösungen durchgeführt wurden, ist auch die spezifische Pufferionenwirkung zu berücksichtigen, auf die z. B. Tiselius hingewiesen hat und die gerade mit bezug auf den isoelektrischen Punkt von Herrn Wöhlisch nachgewiesen wurde.

Pfeiffer (Bremen): Die hohe Bedeutung der variierenden Art der Puffergemische und Beziehungen zwischen isoelektrischer Reaktion und Pufferungsminimum behandelt vorher schon: I. Small, Hydrogen-ion Concentration in Plant Cells and Tissues, Protplasma-Monographien **2** (Berlin 1929).

Schlußwort. — Antwort zu Schmidt (Gießen): Ursache zur Zeit noch unbekannt, wird aber zu klären versucht.

Antwort zu Gudjons (Frankfurt a. M.): Die benutzten Pufferlösungen mit verschiedenen p_H haben sicherlich Einfluß. Ich sehe also noch keine grundsätzlichen Unterschiede.

Antwort zu Holzapfel (Berlin): Wie schon erwähnt, werden die Pufferlösungen variiert. Im Vortrag sind nur die Zitratpuffer immer als Beispiel gewählt worden, weil sie besondere Vorzüge besitzen.

Über einen Alterungseffekt bei Hühnereiweiß.

Von F.-V. von Hahn (Hamburg). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

Jedem Hühnerzüchter ist bekannt, daß sich frischgelegte Eier in mancherlei Beziehungen anders verhalten als ältere. So müssen z. B. die Eier vor dem Einlegen in die Brutmaschinen einige Tage alt sein. Ferner benötigt man zur Gerinnung des Eiweißes ganz frischer Eier eine wesentlich längere Kochzeit, erhält aber auch mit dieser das Eiweiß nicht in dem gewünschten Zustand des „harten Eies".

Es war von Interesse, letztere Erfahrungstatsache mit kolloidchemischen Methoden nachzusehen. Zu diesem Zwecke wurde das Eiweiß von Eiern verschiedenen Alters (2 Stunden bis 8 Wochen) aus einer Reinzucht von weißen Leghornhühnern vom Dotter getrennt und geschlagen. Die Flüssigkeit, die sich unter dem Schaum absetzt und praktisch frei von geformten Bestandteilen ist, wurde zu den weiteren Versuchen benutzt. Diese Methode aus Wo. Ostwald's Praktikum hat sich bestens bewährt, ein gleichmäßiges Ausgangsmaterial zu erhalten.

Beim Schlagen des Eiweißes bemerkt man bereits Unterschiede; das nur stundenalte Eiweiß läßt sich schwerer in einen Schaum verwandeln, dieser ist jedoch (auch in Verdünnungen des Eiweißes mit der dreifachen Menge 0,7proz. Kochsalzlösung) erheblich höher dispers, als der grobblasige Schaum des alten Eiweißes; demzu-

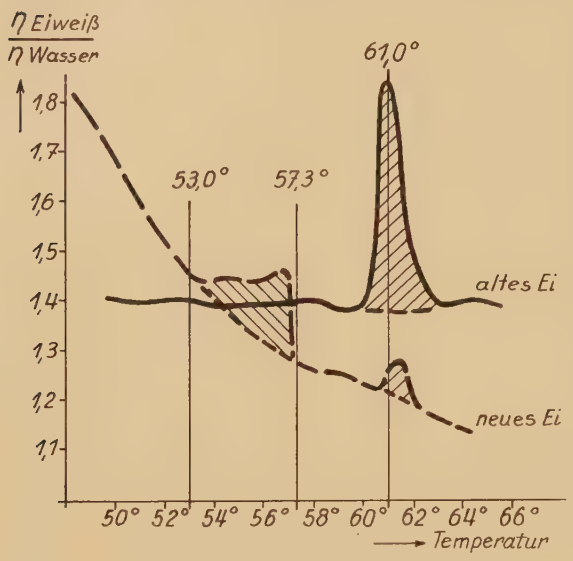


Fig. 1. Viskosimeterkurven.

folge ist die Schaumhöhe bei 2 Stunden altem Eiweiß um 70 Proz. höher als bei altem Eiweiß unter gleichen Herstellungsbedingungen. — Die Oberflächenspannung variiert jedoch nur gering. In einem Stalagmometer von 205 Tropfen Wasserwert ergibt das unverdünnte Eiweiß von frischen Eiern 206 bis 208 Tropfen, von alten Eiern 208 bis 210 Tropfen.

Deutliche Unterschiede treten dagegen bei der Untersuchung der Schutzkolloidwirkung auf. Stellt man die „Kongorubinzahl" nach der Vorschrift aus Wo. Ostwald's Praktikum fest, so ergibt sich, daß die Schutzwirkung des alten Eiweißes $2^1/_2$mal größer ist, als die des frischen Eiweißes. Die Schwankungsbreite in verschiedenen Versuchsreihen ist überraschend gering, sie beträgt maximal $\pm$ 2,5 Proz.

Die Gerinnung selbst wurde mittels Viskositätsmessungen untersucht. Wieder erwies sich die Methode des Wo. Ostwald'schen Praktikums als besonders günstig. Die einzige Schwierigkeit der Versuche bildet die Hintanhaltung der Schaumbildung, doch läßt sich diese durch eine kleine Abänderung des Viskosimeters vermeiden. Es wurden nun von Eiweißen verschiedenen Alters Temperatur-Viskositäts-Kurven aufgenommen. Zur graphischen Darstellung bewährt sich am besten: Der Quotient Meßwert: Wasserwert als Ordinate, Temperatur als Abszisse. Bei Eiweiß aus Eiern, die älter als 4 Tage sind, ergeben sich charakteristische Kurven, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis etwa 61° parallel zur Abszisse verlaufen, d. h. die Eiweißverdünnung verhält sich wie eine ideale Lösung. Dann folgt ein steiler An- und Abstieg, entsprechend der Gerinnung; im weiteren Verlauf liegen die Kurven wieder parallel zur Abszisse. Dagegen erhält man bei Eiweiß aus 2 Stunden alten Eiern eine gleichmäßig asymptotisch zur Abszisse abfallende Kurve, die stets höher beginnt, als die Kurve für altes Eiweiß. Diese regelmäßigen und gut reproduzierbaren Kurven werden nun überraschenderweise von zwei Maxima unterbrochen: Neben dem am Gerinnungspunkt erwartetermaßen auftretenden, allerdings hier sehr kleinem Maximum findet sich ein zweites, breites Maximum zwischen 53 und 57°. Dieses muß der Gerinnung oder einer ähnlichen Strukturänderung einer nur in frischem Eiweiß vorhandenen Eiweißfraktion entsprechen. Eine makroskopisch sichtbare Trübung, wie sie bei dem Maximum um 61° auftritt, ist hier nicht zu bemerken. — Untersucht man die gleiche Eiweißverdünnung an aufeinanderfolgenden Tagen, so bemerkt man 1. daß die Kurven von Tag zu Tag flacher werden, 2. daß sie in ihrem Beginn tiefer einsetzen, die absolute Viskosität also geringer wird, 3. daß das erste Maximum allmählich verschwindet, 4. daß gleichzeitig das zweite Maximum, das der bisher bekannten Gerinnung entspricht, höher wird, und 5. daß die hierdurch gemessene Gerinnung mit der Alterung des Eiweißes um etwa 1° höher einsetzt.

Auf nähere Einzelheiten kann nicht eingegangen werden. So ist zu erwähnen, daß man die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs sehr genau gleichhalten muß (in unsern Versuchen 10° in 15 Minuten), da es sich ja um kinetische Vorgänge handelt. Erstaunlich gut reproduzierbar erhält man aber mit dieser einfachen Methode immer wieder den Hinweis auf eine innere Umwandlung des Eiweißes in den ersten 48 Stunden, nachdem das Ei gelegt ist.

Diskussionsbemerkungen:

Ullrich (Müncheberg/Mark): Das Eiweiß wird im Eileiter schichtenmäßig abgeschieden, so daß voraussichtlich die älteren Eiweißschichten mehr gealtert sind als die jüngeren. Vielleicht lassen sich damit die Unterschiede erklären.

Philippoff (Berlin): Größerer Temperaturbereich gäbe eventuell besseren Einblick.

Samec (Laibach): Auf eine analoge Alterungserscheinung bei der Stärke wird hingewiesen.

v. Hahn (Hamburg-Farmsen), Schlußwort: Der Hinweis auf die Struktur des Eiweißes im Hühnerei erklärt leider auch nicht die Alterungserscheinung, auf die es ankommt, nämlich das Verschwinden des ersten Maximums innerhalb einiger Tage. Selbstverständlich wurde der gesamte Gerinnungsverlauf von 20 bis 70° gemessen; da dieser aber nur zwischen 50 und 65° Besonderheiten bietet, wurden die Endstücke der Kurve aus Gründen der Deutlichkeit weggelassen.

Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas.

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen). (Eingegangen am 28. Juni 1941)

Die zu besprechenden Strukturen gehören nach einem von F. Rinne eingeführten Terminus in das Gebiet der Leptonik (griechisch λεπτός; Feinbaukunde, Feinbaulehre), welche als eine wichtige Disziplin der Strukturmorphologie das zwischen mikroskopischer Strukturierung und dem amikroskopischen Größenbereich atomaren Molekelaufbaues gelegene submikroskopische Gefüge nach Gestalt, Größe und gegenseitiger Lage der Teilchen analysieren soll. Die Zytoleptonik hat sich dementsprechend mit dem leptonischen Gefüge der hyalinen, mikroskopisch leer erscheinenden Grundsubstanz des Zytoplasmas zu befassen. Aus den häufigen Befunden, daß Protoplasma durch Druck und andere mechanische Eingriffe geschädigt und abgetötet werden kann, folgt, daß es nicht eine Mischung oder eine chemische Verbindung von Eiweißen, Kohlenhydraten, Lipoiden und Wasser nebst Salzen sein kann, sondern daß alle diese Bestandteile in einem dynamischen Abhängigkeitsverhältnis zueinander stehen, mag sich das Protoplasma nun in einem mehr sol- oder mehr gelartigen Zustande befinden. Aber wegen der geringen Schichtdicke des Protoplasmas beim Mikroskopieren, wegen des hohen Wassergehaltes bzw. wegen der geringen Menge darin enthaltender anisotroper Substanzen oder wegen der Schwächung der elektrochemischen Felder der Stoffe, in welche Wasser von sehr hoher DEK eindringt[1]), ist der polarisationsoptische Nachweis einer Protoplasmastruktur sehr erschwert. Die unter gewöhnlichen Bedingungen gefundene Isotropie muß aber als statistisch bedingt aufgefaßt werden, weil reversibel auftretende Differenzierungen (Axo- und Pseudopodien vieler Protozoen) polarisationsoptisch anisotrop sind, nach ihrer Einschmelzung aber wieder isotrop werden können. Außerdem sind heute schon zahlreiche Versuchseingriffe bekannt[2]), durch welche Anisotropie protoplasmatischer Zellanteile erzwungen werden kann, so das Osmieren (J. Runnström), das Überführen in hypertonische Glyzerinlösungen (E. Fauré-Fremiet), evtl. zusammen mit Austrocknen des Materials (Fauré-Fremiet), der Gebrauch hypertonischer Puffermischungen (A. Teitel-Bernard), das Zerschneiden (E. Bauer) oder Zerquetschen des Protoplasmas (W. J. Schmidt), ein starkes Abkühlen (H. Ullrich), die Behandlung mit Puffergemischen nahe dem isoelektrischen Punkte der protoplasmatischen Proteine[3]) o. a. Auch in engen Kapillaren unter Druck zum Fließen gebrachtes Protoplasma kann zwischen gekreuzten Nicols eine Aufhellung nach Art parallel verlaufender Interferenzstreifen zeigen[4]). Das Phänomen, das bemerkenswerterweise fast immer nur Anisotropie negativen Vorzeichens ergibt und zufolge der besonders geeigneten Objekte und bestimmter spezieller Versuchsbedingungen vielleicht auf die polarisationsoptische Wirksamkeit der lipoiden Zellkomponente hinweist, kann nur so erklärt werden, daß im Protoplasma vorkommende leptonische Teilchen durch den Versuchseingriff in solchem Grade einseitig ausgerichtet werden, daß sie sich durch optische Anisotropie verraten. Eine in mancher Hinsicht ähnliche Orientierung (Parallelisierung) der leptonischen Teilchen, bei welcher außerdem auch auf Proteine zurückzuführende positive Doppelbrechung hervorgerufen werden kann, läßt sich nun auch bei Gebrauch des Dehnungsrahmens nach Doljanski und Roulet erzielen, wie andernorts bereits mitgeteilt wurde[5]).

Diese Dehnungsvorrichtung besteht aus viereckigen Glasrahmen, deren Hälften beliebig ausgezogen werden können und dadurch die nach Art von Seifenhäutchen aufgehängten Zytoplasmalamellen nach Fixieren des Längenabstandes mittels schnell erhärtenden Paraffins unter konstante, gerichtete Spannung bringen. Die initiale Dehnungsspannung kann durch mehrmaliges Erhöhen der Ausziehweite der Rahmen in bestimmtem Grade gesteigert werden.

Die Isolierung der Gymnoplasten aus pflanzlichen Zellwandgehäusen wird nach einer zuerst von

[1]) F. Rinne (Verh. Kolloid-Ges. **9**), Kolloid-Z. **61**, 304 (1932).

[2]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937), 110f., 115f.; Protoplasma **29**, 300, 437f. (1938); **34**, 237, 261f. (1940); H. H. Pfeiffer, Experimentelle Cytologie (Leiden a. Waltham 1940), 42.

[3]) E. Ries, Z. mikr.-anat. Forschg **47**, 456 (1940).

[4]) H. H. Pfeiffer, Proc. 6. intern. Bot. Congr. Amsterdam **2**, 43 (1935); Nature **138**, 1054 (1936); Physics **7**, 302 (1936); Fujii Jubil. Vol. 701 (Tokyo 1937); Verh. Dtsch. zool. Ges. **39**, 106 (1938); Protoplasma **33**, 311 und **34**, 347 (1940); Experimentelle Cytologie, S. 36f.; W. Seifriz, Science **88**, 21 (1938); A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 73; W. J. Schmidt, Protoplasma **29**, 438 (1938); **34**, 262 (1940); Verh. Dtsch. zool. Ges. **41**, 303, 347 (1939); Fr. Duspiva in F. F. Nord und R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie **1**, 11, 33f. (Leipzig 1940).

[5]) H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg **3**, 57 (1941).

E. Küster vorgenommenen und seither von W. Seifriz, K. Höfler, mir selber und manchen andern Autoren erfolgreich angewandten Methode versucht, bei welcher mit hypertonischen (plasmolysierenden) Mischungen oder Lösungen behandelte Pflanzengewebe makroskopisch angeritzt und mittels Hinzufügens von Wasser einzelne unverletzt gebliebene Protoplasten (Gymnoplasten) osmotisch zum Schwellen gebracht werden, so daß sie ihr Wandgehäuse verlassen und hierbei unter dem Mikroskop aufgefangen werden können. — Tierische Protoplasten können vielfach ohne spezielle Isolierung zu den Versuchen benutzt werden. Dazu sind vor allem nach der bereits angegebenen Methode von H. Schade und L. Weiler dargestellte Speichellymphozyten des Menschen und Leukozyten (Hämozyten) verschiedener Insektenlarven erprobt worden.

Zur Messung der polarisations-optischen Anisotropie dient die sehr empfindliche Brace'sche Methode in der von A. Köhler beschriebenen Ausführungsweise und theoretischen Begründung mittels Glimmerplättchens Grau I. Ordnung ($^1/_{16}$ λ-Glimmerplättchen). Der Glimmerkondensator (E. Leitz) der sehr geringen Phasendifferenz wird über dem Polarisator in einer Vorrichtung eingeschaltet, welche eine Drehung in der Ebene um die Mikroskopachse ermöglicht und den Drehungsbetrag mit Nonius abzulesen gestattet. Die Meßgenauigkeit im monochromatischen Licht (Glasquecksilberbrenner „Hageh") wird durch Gebrauch des Halbschattenkeils nach Macé de Lépinay erhöht, welcher durch einen Schlitz in die Bildebene des Fadenkreuzokulars mit Irisblende nach F. E. Wright eingeführt wird; der Analysator muß dementsprechend dem Okular aufgesetzt werden. Zur Bestimmung des optischen Charakters (Vorzeichens), zur Handhabung des Kompensators und zur Vermeidung von Störungen durch kompensatorische Nebeneffekte der Optik des Mikroskops werden von Schmidt[6]) sehr ausführliche Anweisungen gegeben, auf welche hier verwiesen sei.

Die polarisationsmikroskopischen Messungen der optischen Anisotropie sind ergänzt und erweitert worden durch quantitative Bestimmungen der Doppelbeugung (Beugungspolarisation, Dityndallismus, Pseudodichroismus). Dazu werden die als Interferenzphänomen bei der unterschiedlichen Abbeugung transmittierten Lichtes parallel und senkrecht zur Hauptdimension leptonischer Teilchen auftretenden Streifen in einer Mikroskopapparatur nach Art des Polariskops nach F. Savart untersucht; eine brauchbare Versuchsanordnung hierfür hat Koenigsberger[7]) angegeben.

Sobald das Objekt mit leptonischer Gitterstruktur auf den Objekttisch des Mikroskops gebracht wird, erscheinen die vorher in der Mitte des Gesichtsfeldes tiefschwarz erkennbaren Savart'schen Interferenzstreifen von wechselnder Schärfe und können durch Bewegen einer um die horizontale Achse drehbaren Glasplatte, welche zwischen Savart-Plättchen und Nicol angebracht ist und je nach dem Winkel zwischen der Flächennormalen und dem Lichtstrahl eine variierte Polarisation bewirkt, zum Verschwinden gebracht werden. Diese Stellung der Glasplatte wird an einer nach einer Methode von Koenigsberger empirisch geeichten Vorrichtung mit Zeiger und Skala (Fig. 1) abgelesen. So läßt sich der gesuchte Polarisationsfaktor $\Pi = \frac{I_p}{I_u + I_p}$ aus den Intensitäten des unpolarisierten (I_u) und des polarisierten Anteils (I_p) des vom Objekt durchgelassenen Lichtes für die zwei senkrecht zueinander polarisierten Lichtschwingungen direkt messen. Durch Herabsetzung der Wellenlänge des benutzten Lichtes, beispielsweise durch Gebrauch eines 4 mm dicken Ultraviolettschwarzglases (Schott & Gen.), läßt sich der beugungspolarisatorische Effekt ver-

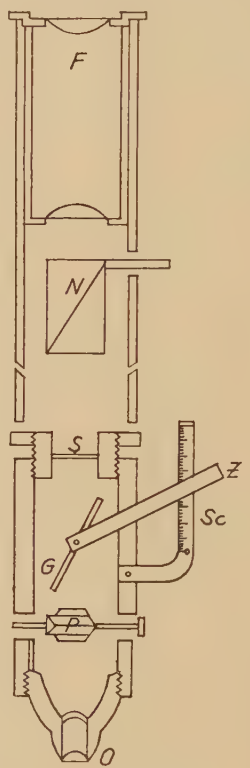


Fig. 1. Schema der Vorrichtung zum Messen der Beugungspolarisation (des Polarisationsfaktors Π). Es bedeuten: F auf ∞ eingestelltes Fernrohr, N Innennicol mit weiter Apertur, S Savart'sche Platte, G Glasplatte, deren gegen die Instrumentachse veränderbare Neigung mit der Vorrichtung aus Zeiger (Z) und Skala (Sc) gemessen wird, P das etwas exzentrische, total-reflektierende, rechtwinklige Prisma, O Objektiv.

[6]) W. J. Schmidt, Handb. biol. Arbeitsmeth. (X) **5**, 435, 535f. (1934); vgl. auch Fr. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Aufl. (Leipzig und Berlin 1935), 457 u. f.

[7]) Joh. Koenigsberger, Z. wiss. Mikrosk. **28**, 34 (1911); F. Weigert, Optische Methoden der Chemie (Leipzig 1927), 479, 524f.; Kohlrausch, loc. cit. 431, 462; H. H. Pfeiffer, Kolloid-Z. **92**, 182 (1940); Z. Altersforschg **2**, 15 (1940); **3**, 57 (1941); Naturwiss. **29**, 239 (1941); Arch. Physique biol. **15**, sous presse.

stärken, und zugleich gelangt man hierdurch zu einem einfachen selektiven Filter für monochromatisches Licht (λ 366 mμ).

Schonsam isolierte Gymnoplasten pflanzlicher Objekte, Lymphozyten des Speichels und die untersuchten Leukozyten zeigen ohne experimentelle Dehnung keine sicher nachweisbare optische Anisotropie. Nach Einspannen in den Dehnungsrahmen sind die Protoplasmalamellen nicht immer leicht mikroskopisch sichtbar zu machen, wenn nicht oberflächliche Verunreinigungen eine elliptische, negative Polarisation hervorrufen[8]). Ob die Untersuchung durch Gebrauch des Spezial-Immersionsobjektivs mit Zentralspiegelung nach Ch. Spierer und des dazugehörenden Spezial-Dunkelfeldkondensors bei Fehlen jener Verunreinigungen erleichtert werden kann, ist bisher noch nicht geprüft worden.

Durch Ausziehen des Dehnungsrahmens lassen sich in den ausgespannten Protoplasmalamellen vorkommende leptonische Teilchen in zunehmendem Grade ausrichten (parallelisieren) und optische Anisotropie wechselnder Intensität sowohl polarisationsmikroskopisch, als auch beugungspolarisatorisch nachweisen und quantitativ bestimmen. Nach polarisationsmikroskopischen Messungen variiert der Grad der Teilchenorientierung nach dem gebrauchten Objekt, dessen Schonung beim Isolieren, der Viskosität seines Zytoplasmas bzw. der verschiedenen Ausrichtbarkeit der leptonischen Teilchen, vor allem aber nach der angewandten Ausziehspannung der Rahmen beträchtlich. In letzterer Hinsicht zeigt sich, wie andernorts bereits ausgeführt wurde[9]), daß der Gangunterschied Γ mit wachsender Dehnungsspannung der Protoplasmalamellen zunimmt (Fig. 2). Innerhalb nicht zu enger Grenzen bewegt sich die Zunahme der Γ-Werte annähernd proportional der Quadratwurzel der Dehnungsverlängerung. Diese oft bestätigte Gesetzmäßigkeit soll aber vorerst noch weiter verfolgt werden, bevor daraus

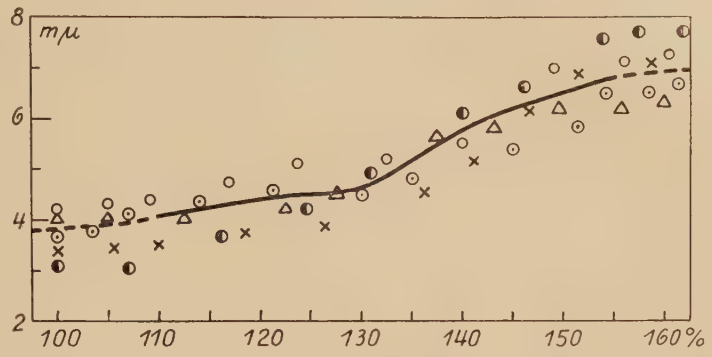


Fig. 2. Zunahme der Gangunterschiede Γ (in mμ) je 6 Stunden alter menschlicher Speichellymphozyten bei Längsdehnung des Doljanski'schen Rahmens in steigendem Grade (in Prozenten der initialen Länge).

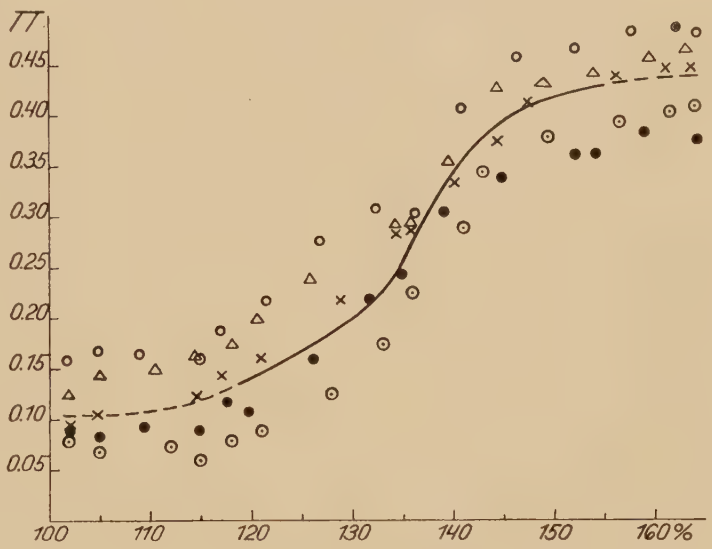


Fig. 3. Ansteigen des beugungspolarisatorischen Effekts (in Π-Einheiten) von Gymnoplasten aus Epidermiszellen von *Allium*-Zwiebelschalen, zirka $^1/_2$ Stunde nach Isolierung aus den Zellwandgehäusen.

Schlüsse auf das Verhalten der leptonischen Elemente in den Lamellen gezogen werden.

Auch wenn in den experimentell stark in Mitleidenschaft gezogenen biologischen Objekten die theoretische Empfindlichkeitsgrenze der Koenigsberger'schen Versuchsanstellung nicht erreicht wird, gelangt man bei den beugungspolarisatorischen Messungen doch zu gut reproduzierbaren Werten des Polarisationsfaktors Π. Bei Konstanz der übrigen Versuchsbedingungen ergibt sich proportional mit zunehmender Dehnungsspannung der Protoplasmalamellen ein entsprechendes Anwachsen des Polarisationsfaktors Π bis zu einem in weitem Bereiche schwankenden Grenzwerte (Fig. 3).

[8]) Ch. Boulet, Polarisation elliptique par réflexion à la surface des liquides etc. (Paris 1930).

[9]) H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg **3**, 57, 59 (1941).

Diese Zunahme des beugungspolarisatorischen Effektes mit steigender Verdünnung der Versuchslamellen ist eigentlich auffallend, weil die Doppelbeugung sonst mit abnehmender Schichtdicke sinkt[10]). Eine Deutung dieses Befundes ist wohl nur unter Annahme des Ausrichtens — und womöglich gar des Entfältelns (?) — leptonischer Teilchen in den Protoplasmalamellen möglich.

Bemerkenswert ist endlich, daß dieselben Objekte beim Altern an ihrer Oberfläche Folien bilden, welche oft schon ohne weitere Dehnungsspannung ähnliche, wenn auch lange Zeit hindurch an Intensität schwächere Effekte zeigen[11]). Sicher ist daraus zu schließen, daß bei solchen thanatologischen Prozessen des experimentell isolierten Protoplasmas die leptonischen Teilchen eine verstärkte Aggregation unter gleichzeitiger Orientierung erfahren. Die modellmäßigen Versuche, welche H. A. Stuart[12]) gestern in Wort und Film vorgeführt hat, können eine solche Deutung nur stützen.

Im ganzen scheinen mir die Versuche zusammen mit den polarisationsmikroskopischen und den beugungspolarisatorischen Messungen zu beweisen, daß auch im undifferenzierten Protoplasma leptonische Teilchen — vermutlich langgestreckter Gestalt — vorkommen, welche sich durch Dehnen der in die ausziehbaren Rahmen eingespannten Protoplasmalamellen ausrichten lassen und so durch die beiden angewandten Bestimmungsmethoden nachweisbar werden. Um was für Teilchen, ob es sich dabei insbesondere um die von Frey-Wyssling[13]) postulierten Fadenmolekeln von Polypeptiden handelt, bleibt vorläufig unentschieden. Daß die experimentell ausgerichteten Teilchen aber vermutlich von Eiweißnatur sind, macht das positive Vorzeichen der Doppelbrechung gedehnter Protoplasmalamellen — positiv zur Tangente der lamellösen Tropfen — sehr wahrscheinlich. Scheint durch die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen des in Kapillaren experimentell zu anormalem, also Nicht-Newton'schem, Fließen gebrachten Zytoplasmas, die lipoide Komponente des Systems in ihrer optischen Anisotropie erfaßt zu werden, so dürfte sich die Ausrichtung leptonischer Teilchen im Dehnungsrahmen hauptsächlich auf die Eiweißkomponente erstrecken. Mindestens aber stellt das Ausziehen der in die Dehnungsrahmen eingespannten Lamellen isolierter Gymnoplasten eine neue brauchbare Technik zum Nachweis experimentell hervorgerufener optischer Anisotropie mittels Ausrichtens (Parallelisierens) leptonischer Teilchen dar.

[10]) H. H. Pfeiffer, Chron. bot. **5**, 156 (1939); Naturwiss. **27**, 389 (1939); **29**, 239 (1941).

[11]) H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg **3**, 60f. (1941).

[12]) H. A. Stuart, Verh. Kolloid-Ges. **13**; Kolloid-Z. **96**, 149 (1941).

[13]) Frey-Wyssling, loc. cit., 75, 108, 118f. (1938); Proc. 6. intern. Bot. Congr. Amsterdam **2**, 94 (1935); H. H. Pfeiffer, Blätt. Unters.- u. Forsch.-Instr. (1941), im Druck.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg.

Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940

(Staub, Rauch, Nebel.)

Von Karl A. G. Meyer (Hamburg). (Eingegangen am 20. Juni 1941)

In den beiden früher erschienenen Arbeiten: W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934 bis 1936[1]) und Karl A. G. Meyer, Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938[2]) wurde in der Einleitung auf die Bedeutung der Aerosolforschung hingewiesen. Die Zusammenfassung der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten zeigt, daß die ursprünglich von der Kolloidchemie kommende Aerosolforschung von den verschiedensten Zweigen der Wissenschaft, wie Medizin und Hygiene, Meteorologie sowie der Technik in Anspruch genommen wird. Die Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen Gebieten regen zu weiterer Forschung und Arbeit an. Dieser Anregung soll auch die vorliegende Sammlung von Arbeiten auf dem Gebiet der Nebel, Rauche und Staube dienen.

Dies Referat umfaßt die im letzten Sammelbericht[2]) noch nicht gebrachten Arbeiten des Jahres 1938, Arbeiten aus den Jahren 1939 und 1940, sowie einige 1941 erschienene Arbeiten. Sie sind im Literaturverzeichnis in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser aufgeführt, während im Bericht die Arbeiten ihrem Inhalte nach geordnet wurden.

[1]) W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936 (Staub, Rauch, Nebel); Kolloid-Z. **81**, 225 (1937).

[2]) Karl A. G. Meyer, Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938 (Staub, Rauch, Nebel); Kolloid-Z. **88**, 348 (1939).

Der erste Teil bringt die wissenschaftlichen Untersuchungen in nachstehender Reihenfolge:

1. Allgemeine Eigenschaften der Aerosole.
2. Herstellung und Analyse von Aerosolen.
3. Verhalten und spezielle Eigenschaften (Koagulation, Licht- und Schalleinwirkung).
4. Absorption und Filtration.

Im zweiten Teil wird die angewandte und technische Aerosolforschung eingeteilt in:

1. Meteorologie, atmosphärischer Staub.
2. Staub und Rauch in der Industrie.
3. Technische Analyse.
4. Gasreinigung.

Der dritte Teil umfaßt die durch Aerosole entstehenden Gefahren und deren Bekämpfung. Er bringt unter 1. Gesundheitliche Schäden, eine große Zahl von Arbeiten über durch Staub verursachte Berufskrankheiten, denen heute besondere Beachtung geschenkt wird. Ein weiterer Abschnitt 2 berichtet über Atemschutz für berufliche Zwecke. Der letzte Abschnitt 3, Gewerbliche Schäden, bringt Berichte von Sachschäden durch Staubexplosionen und deren Verhütung.

Nicht aufgenommen sind in diesen Sammelbericht Arbeiten über nebelförmige Kampfstoffe und deren Schäden und Bekämpfung, sowie Arbeiten aus dem Gebiet der Korrosion, soweit es sich um Einwirkung von Nebel und Rauch aller Art handelt.

I. Allgemeine wissenschaftliche Untersuchungen über Aerosole.

1. Allgemeine Eigenschaften.

Allgemein zusammenfassende Berichte über Aerosole sind die Arbeiten (220) und (122). Über die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole, sowie über Forschungsergebnisse berichtet Fr. Müller (182). Eine Übersicht über Schrifttum der Eigenschaften, besonders der Beständigkeit, bringt (225). Gleichgewichte von Aerosolen (Oleum, Phosphorsäure, Ammoniumchlorid) bei verschiedenen Graden relativer Feuchtigkeit werden in (111) untersucht. Konzentrationsbestimmungen werden teils mit Cotrell, teils mit Filter durchgeführt. Von den Gleichgewichten werden die Abhängigkeiten festgelegt. Über das Wesen der Keimbildung und den Zusammenhang zwischen Übersättigung und Tröpfchenradius berichtet (246). (258) behandelt Nebelbildung bei Wärmeentzug. Die Aerosolbildung aus übersättigten Dämpfen (SO_3 und Wasser), sowie dazugehörende Bestimmungen gibt (199). Derselbe Verfasser (260) beschreibt Koagulation schwach geladener Aerosole und Bestimmung der Ionenladung.

2. Herstellung und Analyse von Aerosolen.

Die Bestimmung der Teilchengröße als wichtigstem Kennzeichen eines Aerosols wird nach verschiedenen Methoden durchgeführt. (291) führt die Zählung von Nebeltröpfchen mit Hilfe eines elektrischen Feldes durch. Die Arbeit (211) bestimmt die Beweglichkeit von Rauchteilchen und deren Radius. In (277) führen Winkel und Witzmann die Messung der Wärmebewegung von Aerosolen durch zur Bestimmung der Teilchengröße. (276) gibt einen Überblick über Teilchengrößenbestimmung an Stauben mittels des Mikroskops. Über verschiedene Methoden der Größenbestimmung kleinster Teilchen mittels Röntgenstrahlen berichtet (273). Zur ultramikroskopischen Bestimmung berichtet (29) über ein tragbares Ultramikroskop, (243) über Hilfsmittel bei der Teilchenzählung (Beleuchtungseinrichtung, Kinokamera, Zählwerk). Die Arbeit (253) beschreibt die Ultramikroskopie bei großem Frontlinsenabstand.

Über das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Aerosolforschung sind eine Reihe von Arbeiten herausgekommen. Als Buchwerk von v. Ardenne erschien (10), ferner berichtet derselbe Verfasser über Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage (9). Allgemein über das Übermikroskop schreiben Beischer und Krause in (20), v. Borries und Ruska (39) und (40). Aus den Forschungsberichten der AEG. zeigen (170) und (171) das dort entwickelte Elektronenmikroskop und seine Anwendung in der Kolloidchemie. (183) gibt eine Übersicht der bestehenden Elektronenmikroskope und die damit bisher gewonnenen Ergebnisse. (115) beschreibt die Größenbestimmung kleinster Teilchen, (11) und (157) die Bestimmung der Teilchengröße von Metalloxydrauchen mittels des Universalelektronenmikroskopes. Über Hilfsmittel zur Analyse wird die Quecksilberhöchstdrucklampe als mikrophotographische Lichtquelle erwähnt (177), sowie ein Strömungsmesser für kleine Mengen (188).

3. Verhalten und spezielle Eigenschaften.

An Schwebstoffteilchen auftretende optische Erscheinungen werden von Friess (87) beschrieben. Speziell über Lichtdurchlässigkeit wird in ausführlichen Arbeiten (154) und (261) berichtet. (239) zeigt die Lichtstreuung in Aerosolen. Das elektrische Verhalten von Aerosolteilchen hinsichtlich der Niederschlagung zeigen (116) und (276); die Untersuchung der stationären Ladung von Mineralölteilchen in einer ionisierten Atmosphäre führt (162), der Elektrisierung von Pulvern (181) an.

Die Einwirkung von Ultraschall auf Aerosole ist seit einigen Jahren Sondergebiet der Untersuchungen. Außer dem Werk (128) von Hiedemann über Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung und (22) über Anwendung in Wissenschaft und Technik berichtet (129) zusammenfassend über auftretende Erscheinungen, (262) sowie (84) über Anwendungsmöglichkeiten.

Über Verhalten verschiedener Art berichten die Arbeiten (86, 140, 224), so über Koagulationsverlauf von Aerosolen (212) und (287), über Festigkeitsuntersuchungen (18) und (19). Die Darstellung von oxydischen Katalysatoren (Fe_2O_3) durch Fällung von Aerosolen zeigt (136).

4. Absorption und Filtration.

Die Absorption bzw. Filtration von Aerosolen spielt bei Konzentrationsbestimmungen, Durchlässigkeit von Filtern, Abscheidung von Staub, Rauch und Nebel eine wichtige Rolle. Über theoretische Grundlagen berichtet Witzmann (280—282) Methoden verschiedener Art (1) und (256). Neu ist die Anwendung radioaktiver Isotope bei Untersuchungen von Schwebstoffiltern (37) und (38). Mit Absorption im Zusammenhang stehen (144, 156, 195).

II. Angewandte und technische Aerosolforschung.

1. Meteorologie, atmosphärischer Staub.

Über Nebel und Dunst der Atmosphäre vom physikalisch-chemischen Standpunkt berichtet (200) sowie deren Entstehung (2). Die Untersuchungen

(158) und (203) der in der Luft schwebenden Materie geben einen Überblick der Analysen aller Art. Die durch Abgase und Staub verursachten Verunreinigungen der Luft werden festgestellt (32, 70, 161, 180, 284). Die Bestimmung der Luftbeimengungen durch chemische Methoden haben Bedeutung für die Meteorologie und Klimatologie (208) und (209). Von hygienischer Bedeutung sind Keimzahlbestimmungen der Luft (126, 207), sowie Untersuchungen über krebserregende Stoffe in der Atmosphäre, der Zusammenhang zwischen Straßenteer und Lungenkarzinom (153).

2. Staub und Rauch in der Industrie.

Allgemein über Industriestaubtechnik berichtet (168). Besondere Arbeiten betreffs Feinheit von Stoffen sind (5—7), Stäubungsvermögen (8), Definition von Pulvern (131). Einen Überblick über Fortschritte von Zerkleinerungsapparaten der Jahre 1933 bis 1940 gibt Waeser in (268). Chemische Eigenschaften industrieller Staube (45, 46) geben mit Untersuchungen über Verstaubung von Gasen der Schwefelsäurefabrikation (147) und Flugstaubeinwirkungen (163) Anwendungen der technischen Aerosolforschung.

3. Technische Analyse.

Angefangen bei der Probenahme von Stäuben (133—135) befaßt sich die Analyse mit der Teilchengrößenbestimmung von Pulvern (57, 101, 289), mittels Siebanalyse (43, 56, 237), davon ausführlich (54); Messung der spezifischen Oberfläche (12, 127, 288), sowie der Größenverteilung (231). Allgemeines über Meßverfahren zur Bestimmung industrieller Aerosole bringen (4) und (80). Den Einfluß der Größenwerte von Stauben auf die Staubkonzentration der Luft versucht (233) formelmäßig zu erfassen.

Aus der Industrie der Silikate gibt (210) Überblick über Staubbestimmungen, (110) Verfahren und Geräte, ferner (33, 43, 44, 149, 174) chemische Methoden. Aus der Schwefelsäureindustrie kommende Bestimmungen der reagierenden Stoffe geben (164, 166).

4. Gasreinigung.

Einen Überblick der Entstaubungsverfahren geben (124, 138, 190). Speziell von der Verwendung der Elektrofilter handelt (286), sowie über den Leistungsgrad mechanischer und elektrischer Rauchgasreiniger (102). Ergebnisse einer Cotrellanlage für die Flugstaubbeseitigung bei Staubkohlenfeuerung bringt (85). Über Bedeutung und Auswahl von Filtern allgemein berichten (24, 269), über Bestimmung der Porenweite (279). Beziehungen zwischen der Leistung von Luftfiltern und Staubart, Konzentration, und Strömungsgeschwindigkeit stellt (222) auf. Ferner wird die Staubabscheidung durch Thermodiffusion zur Reinigung angewandt (30, 60).

III. Gefahren und deren Bekämpfung.

1. Gesundheitliche Schäden.

Die Zahl der Arbeiten über Berufs- und Gewerbekrankheiten, ihre Ursachen, Untersuchung und Bekämpfung hat sich in den letzten Jahren stark vergrößert. Es ist vor allem die Silikose, die in allen Zweigen der Silikat verarbeitenden Industrie auftritt. Über den allgemeinen Verlauf geben unter anderen die Arbeiten (3, 34, 77, 94, 130, 219, 229, 248, 252) einen Überblick. Daneben sind Berichte über Silikose aus einzelnen Zweigen der Industrie vorhanden: Glasindustrie (193), Schamotte und Dinaswerke (167), Eisenerzbetriebe (118, 123, 185), Töpferei (47, 120), Sandsteingewinnung (58).

Die Untersuchung solcher silikotischer Lungen mittels Röntgenstrahlen behandelt (78, 91, 92). Chemische Untersuchungen über Beziehungen der Zusammensetzung von Gesteinstäuben zur Silikose (125, 132, 233, 234, 249) sowie andere Nachweismethoden (83, 165, 192) geben Einblick in behandelte Fälle von Erkrankungen. Zur Bekämpfung der Staublunge befassen sich (31, 67, 216, 250) mit Gegenmaßnahmen; insbesondere (228, 278) mit den Ergebnissen der Röntgenreihenuntersuchungen in Betrieben. Untersuchungen über die Einwirkung von Aluminiumstaub auf die Atemwege (73, 100, 107) ergeben die Unschädlichkeit; es hat sich ergeben, daß metallisches Aluminium sogar silikoseverhindernd wirkt (66, 141, 202). Einen Überblick darüber gibt (238). Ähnliche Erkrankungen sind die Asbestose (36, 41, 72, 240, 247, 283), Manganvergiftung (76, 160, 267), Thomasschlackenpneumonie (142, 143, 148), Staublunge durch Erdfarben (114, 194).

2. Atemschutz und Atemschutzgeräte.

Durch Beschlüsse des Ausschusses für Staubschutzgeräte (25), durch einen Propagandafilm der Auergesellschaft „Kampf dem Staub" (14) wird die Staubbekämpfung vorwärts gebracht. Eine ganze Reihe von Atemschutzgeräten für industrielle und gewerbliche Zwecke (74), Staubschutzmasken aller Art (75, 121, 245) tragen zur Staubbekämpfung bei (27, 119). Für besondere Fälle, wie Farbspritznebel (189), Sandstrahlgebläse (226), Quecksilber (108), finden sich Schutzmittel, (16) gibt chemische Bemerkungen zur deutschen Volksgasmaske, die für viele Zwecke brauchbar ist. Über den Leistungsgrad von Staubschutzfiltern berichtet (88, 206), ferner über Filtermassen (227).

3. Gewerbliche Schäden.

Staub-Luftgemische aus Stauben aller Art bilden beim Zusammenwirken bestimmter Bedingungen die Ursache von Explosionen. Aus der Kohlenverarbeitung berichten (155, 175, 263), aus der Zuckerindustrie (52, 98, 242, 255), aus der Metallwirtschaft (Zink): (42, 270), (Ferromangan): (17), aus der Holz- und Faserstoffindustrie (96, 97). Über explosionsverhindernde Wirkung von Stäuben berichten (71, 146).

Schrifttum.

Das Verzeichnis umfaßt Arbeiten über Aerosole aus den Jahren 1938—1940, sowie des ersten Vierteljahres 1941 in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser.

1. M. W. Alexejewa und B. J. Andronow, Neue Methoden der Aerosolabsorption. Laboratoriumspraxis (russ.) **14**, 29 (1939).
2. G. Aliverti, Wolken und Nebel im atmosphärischen Aerosol. Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 231 (1939).
3. C. S. Anderson und J. H. Dible, Silikose und Lungenkarzinom. J. of Hyg. **38**, 185 (1938).
4. E. Anderson, Die quantitative Bestimmung von industriellen Aerosolen. Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **34**, 589 (1938).
5. A. H. M. Andreasen, Beiträge zum Verständnis der technologischen Bedeutung der Feinheit. Blad Bergshandtering Vänner **23**, 435 (1938).

6. A. H. M. Andreasen, Unsere Wünsche hinsichtlich der Feinheit fester Stoffe. Tekn. Tidskr. 69, Kemi **25**, 35 (1939).
7. A. H. M. Andreasen, Feinheit von Stoffen und ihre technische Bedeutung. VDI.-Forschungsheft **399** (1939).
8. A. H. M. Andreasen, Untersuchungen über das Stäubungsvermögen der Stoffe. Kem. Maanedsbl. nord. Handelsblad kem. Ind. **20**, 46 (1939).
9. M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage. Naturwiss. **28**, 113 (1940).
10. M. v. Ardenne, Elektronenmikroskopie (Berlin 1940).
11. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchung von Metalloxydrauchen mit dem Universalelektronenmikroskop. Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).
12. P. J. Askey und C. G. P. Feachem, Der Vergleich der spezifischen Oberflächen von feinst zerteilten festen Körpern. J. Soc. chem. Ind. **57**, 272 (1938).
13. R. Auerbach, Technische Verfahren zur Herstellung disperser Gase. (Ref.) Chemiker-Ztg. **63**, 391 (1939).
14. Auergesellschaft, Kampf dem Staub. Ein Film der Auergesellschaft. Gasmaske **12**, 1 (1940).
15. J. W. Mc Bain, Einige neue Fortschritte bei Kolloiden. J. chem. Educt. **17**, 109 (1940).
16. F. Bangert, Chemische Bemerkung zur deutschen Volksgasmaske. Angew. Chem. **51**, 209 (1938).
17. T. Bauer, Über die Feuergefährlichkeit von Ferromanganstaub. Arbeitsschutz **1940**, 286.
18. D. Beischer, Festigkeitsuntersuchungen an Aerosolsedimenten, Gerichtete Koagulation in Aerosolen III. Kolloid-Z. **89**, 214 (1939).
19. D. Beischer, Festigkeitsuntersuchungen an Aerosolteilchen (Ref.). Angew. Chem. **52**, 514 (1939).
20. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie. Atti X. Congr. int. chim. Roma **2**, 111 (1938).
21. E. Belani, Atemschutz gegen Kalk- und Chlorkalkstaub. Wbl. Papierfabrikant **71**, 59 (1940).
22. L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik (Berlin 1939).
23. L. H. Berkelhamer, Niederschlagsmerkmale verschiedener anorganischer Staube. J. ind. Hyg. Toxicol **22**, 276 (1940).
24. J. Berndel, Filter mit bekannter Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen. Kolloid-Z. **90**, 194 (1940).
25. Beschlüsse des Ausschusses für Staubschutzgeräte. Gasmaske **12**, 46, 65 (1940); Die Berufsgenossenschaft **1940**, Nr. 3—4, 5—6, 17—18.
26. Di Biasi, Pathologie der Staublungen. Klin. Wschr. **1939**, Nr. 14.
27. J. P. Bijl, Staubbekämpfung in Fabriken und Arbeitsstätten I: Der Einfluß von Staub auf die Gesundheit. Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, Nr. 61 (1941), siehe auch II (119).
28. M. de Bisschop, Die Aerosole. Protect, aér **4**, 2 (1939).
29. S. C. Blacktin, Ein tragbares Ultramikroskop. J. Soc. chem. Ind. **57**, 361 (1938).
30. S. C. Blacktin, Die Reinigung von Luft und Gas durch thermische Abstoßung. J. Soc. chem. Ind. **58**, 334 (1939).
31. S. C. Blacktin, Zum Aufhalten von Silikose. Das Widerstandswirksamkeitsproblem. Chem. Age **42**, 97 (1940).
32. S. Bloomenthal und I. Deutsch, p_H-Bestimmungen an C-haltigem Staub und Asche in der Atmosphäre in der Nähe der Brennstoffindustrie. Physic. Rev. (2) **57**, 1068 (1940); Bull. Amer. physic. Soc. **15**, 20 (1940).
33. W. A. Bloor, K. L. Goodall, H. W. Webb, Staubuntersuchungen in der keramischen Industrie I—III. Trans. Brit. ceram. Soc. **38**, 1, 26, 66 (1939).
34. A. Böhme, Allgemeines über Staublunge und Silikose im besonderen. Dtsch. med. Wschr. **65**, 366 (1939).
35. A. Böhme, Der Grundumsatz Silikosekranker. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **8**, 449 (1940).
36. A. Bohne, Über Asbestose. Dtsch. med. Wschr. **66**, 1024 (1940).
37. H. J. Born und K. G. Zimmer, Anwendung radioaktiver Isotope bei Untersuchung über die Filtration von Aerosolen. Naturwiss. **28**, 447 (1940).
38. H. J. Born und K. G. Zimmer, Untersuchungen an Schwebstoffiltern (mittels radioaktiver Stoffe). Gasmaske **12**, 25 (1940).
39. B. v. Borries und E. Ruska, Ein Übermikroskop für Forschungsinstitute. Naturwiss. **27**, 577 (1939).
40. B. v. Borries und E. Ruska, Neuere Ergebnisse der Übermikroskopie (Ref.). Angew. Chem. **52**, 123 (1939).
41. B. Brachmann, Asbestose bei Bremsbandschleifern und Bohrern. Arbeitsschutz **1940**, 172.
42. N. Brauer, Über Zinkstaubexplosionen. Chemiker-Ztg. **64**, 289 (1940); Reichsarbeitsblatt **1939**, 371.
43. H. V. A. Briscoe, Chemische Untersuchung von industriellen Silikatstäuben, Sci. J. Roy. Coll. Sci. **9**, 24 (1939).
44. H. V. A. Briscoe, Die Chemische Untersuchung von industriellen Silikatstäuben. Sci. Progr. **33**, 447 (1939).
45. H. V. A. Briscoe, Die chemischen Eigenschaften von kieselsäurehaltigem Staub. The Ind. Chemist Dez. **1939**.
46. H. V. A. Briscoe, Chemische Eigenschaften von industriellen Silikatstäuben. Ind. Chemist chem. Manufakturer **15**, 437 (1939).
47. J. F. Bromleg, Silikose in der Töpferei. Brit. J. Radiol. **11**, 345 (1939).
48. C. E. Brown, L. A. H. Baum, W. P. Yant, H. H. Schrenk, Eine Methode zur Auszählung der Impinger-Staubproben durch Mikroprojektion. N. S. Dep. Interior Bur. Mines. Rep. Invert. **3373** (1938).
49. C. E. Brown, H. H. Schrenk, Eine technische Anweisung für den Gebrauch der Impinger-Methode. N. S. Dep. Interior Bur. Mines. Inform Arc. **7026** (1938).

50. P. Bruére, Bemerkungen über die Neutralisation von Gasen, Schwebstoffen und Mikroben. Gaz. Combat. Défense pass. Feu Secur **4**, 75 (1938).
51. H. Buckup, Arbeitsmedizinische Gesichtspunkte bei der Beurteilung von Staubarbeitern nach den Ergebnissen der in den Jahren 1937—1938 vorgenommenen Untersuchungen über die Staublungenkrankheit der Elbsandsteinarbeiter (Leipzig 1939).
52. E. Burkhardt, Über die elektrostatischen Aufladungserscheinungen beim Zucker und die hierdurch bedingte Möglichkeit der Entzündung eines Zuckerstaub-Luftgemisches. Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **39**, 244 (1939).
53. H. J. Bush, Die Entfernung von Staub aus der Suspension in Grubenluft. South African Min. Engng. J. **48**, II, 797, 827 (1938).
54. D. MacCalman, Die Genauigkeit von Siebanalysen III. Teil 1—4: Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 306, 363, 386 (1938). Teil 5: **14**, 489 (1938); Teil 6: **15**, 161 (1939); Teil 7: **15**, 184 (1939); Teil 8: **15**, 247 (1939); Teil 9: **15**, 290 (1939).
55. J. A. Campell, Krebserregende Stoffe in der Atmosphäre. J. Brit. exper. Pathol. **20**, 122 (1939).
56. W. F. Carey und C. J. Stairmand, Teilchengrößenanalyse durch photographische Verfolgung der Sedimentation. Trans. Inst. chem. Engr. **16**, 57 (1938).
57. P. C. Carman, Größe und Oberfläche feiner Pulver. J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **39**, 266 (1939).
58. A. v. Chossy, Die Silikose bei der Sandsteingewinnung und Bearbeitung im pfälzischen Buntsandsteingebiet. Arbeitsschutz **1939**, 168.
59. C. S. Chubb und T. A. J. Braithwaite, Steinstaub in Bergwerken und sein Einfluß auf die Silikose. Iron Coal Trades Rev. **139**, 717 (1939).
60. K. Clusius, Staubabscheidung durch Thermodiffusion. Angew. Chem. **54**, 153 (1941).
61. K. Clusius und G. Dickel, Das Trennrohr. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung. Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 397 (1939).
62. K. Clusius und Kowalski, Über die Weiterentwicklung des Trennrohrverfahrens. Chem. Fabrik **13**, 304 (1939).
63. H. Dahl, Silikose. Tidskr. Kjemi Bergves. **19**, 135 (1939).
64. F. R. Davis, Schädliche technische Gase und Staube. Heat and Ventilat. **36**, 56 (1939).
65. J. Davson, Das Auftreten von Quarz und Serizitteilchen in den kieselerdigen Rückständen silikotischer Lungen. J. of Hyg. **39**, 405 (1939).
66. S. J. Denney, W. D. Robson, D. A. Irwin, Die Verhinderung der Silikosis durch metallisches Aluminium I. Canad. Min. metallurg. Bull. **324**, 238 (1939); II. Canad. med. Assoc. J. **40**, 213 (1939).
67. D. Derdack, Silikosegefahr und praktische Gegenmaßnahmen. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütung **25** (N. F. 15), 167 (1938).
68. G. Dicke, Stand der Silikoseforschung und -bekämpfung im Nordamerikanischen Bergbau. Glückauf **75**, 193 (1939).
69. R. S. Dill, Eine Testmethode für Luftfilter. Heating Piping Air Condition **10**, 549 (1938).
70. P. Drinker, Verschmutzung der Luft. Ind. Engng. chem. ind. Edit. **31**, 1316 (1939).
71. C. Dufraisse und M. Gorman, Untersuchung über den Mechanismus der Trockenlöschung mit Staub. C. R. Acad. Sci. **207**, 1221 (1938).
72. E. Ehrhardt, Der heutige Stand der Asbestosebekämpfung. Arbeitsschutz **1940**, 191.
73. D. Ehrismann, Über die Schädlichkeit von Aluminiumstaub bei der Aufnahme durch die Atemwege. Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **122**, 166 (1939).
74. E. Eigenberger, Einfaches Atemschutzgerät für industrielle und gewerbliche Zwecke. Chemiker-Ztg. **63**, 238 (1939).
75. E. Eisenbarth, Neue Staubschutzmaske. Gasmaske **11**, 29 (1939).
76. D. Elstad, Manganhaltiger Fabrikrauch als mitwirkende Ursache von Pneumonieepidemien in einem Industrieort. Nordisk Med. **3**, 2527 (1939).
77. W. Estler, Silikose durch Kieselgur (Schrifttumsübersicht). Arbeitsschutz **1938**, 229.
78. E. E. Evans, Röntgenuntersuchungen über die Wirkung von Industriegasen auf die menschliche Lunge. Radiology **34**, 411 (1940).
79. E. T. Evensen, Lungensilikosis. Nordisk Med. **48**, 3509 (1939).
80. O. M. Faber, Meßverfahren zur Auswertung kleiner Staubproben. Staub **8**, 4 (1938).
81. C. Ficai, Ein Verfahren zur Bestimmung des Deckvermögens künstlicher Nebel- und Rauchmassen. Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 331 (1939).
82. J. Formanek, Ist das Einatmen von Kohlenstaub gesundheitsschädlich? Hornicky Vestnik **22**, 99 (1940).
83. F. S. Fowweather, Silikose und der Analytiker. Analyst **64**, 779 (1939).
84. E. Fredlund, Über Wirkungen und Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalls. Tekn. Tidskr. **70**, 349, 374 (1940).
85. F. Freitag, Flugstaubbeseitigung bei Staubkohlenfeuerung durch Einbau von Elektrofiltern. Sprechsaal Keramik Glas Email **73**, 153 (1940).
86. F. Frey, Über die Nebelbildung an Kernen und die spontane Kondensation eines übersättigten Dampfes in einem Trägergas. Angew. Chem. **54**, 240 (1941).
87. H. Friess, Optische Erscheinungen an Schwebstoffteilchen. Gasmaske **9**, 137 (1937).
88. H. Friess, Ein neues Verfahren zur Bewertung der Staubschutzleistung von Atemfiltern. Chemiker-Ztg. **63**, 190 (1939); Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 117 (1939).
89. F. Frietsch und S. Stickler, Die Rauchgasprüfung auf elektrophysikalischer Grundlage. Z. Papier, Pappe, Zellulose, Holzstoff **56**, 197 (1938).
90. U. Gabnio, Der Staub. Ind. meccan. **22**, 86 (1940).
91. H. Gärtner, Über Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an Staublungen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 634 (1939); **10**, 151 (1940).

92. H. Gärtner, Der Einfluß von Mischungsverhältnis und Korngröße auf die Röntgendiagramme von Gewerbestäuben und Lungenstäuben. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 71 (1940).
93. A. O. Gates, Die Auswertung von Siebanalysen. Engng. Min. J. **141**, 51 (1940).
94. E. Gaubatz, Die Email-Staublunge. Fortschr. Röntgenstr. **61**, 233 (1940).
95. E. Gaubatz, Die Porphyrsilikose. Fortschr. Röntgenstr. **62**, 395 (1940).
96. W. H. Geck, Über Holzstaubexplosionen. Holztechn. **20**, 188 (1940).
97. W. H. Geck, Faserstaubexplosionen I. Melliands Textilber. **21**, 523 (1940). Faserstaubexplosionen II. Melliands Textilber. **21**, 615 (1940).
98. W. H. Geck, Staubexplosionen aus der Praxis gesehen. Dtsch. Zuckerind. **65**, 518 (1940).
99. T. Geilenkirchen, Neuzeitliche Putzereieinrichtungen im Dienste der Silikosebekämpfung. Chemiker-Ztg. **63**, 442 (1939).
100. L. H. Germer und K. H. Storks, Identifizierung von Aluminiumoxydhydratfilmen. Wichtig für die Verhinderung von Silikose. Ind. Engng. Chem. Analyt., Edit. **11**, 583 (1939).
101. A. Giannone, Diagramme zur Ermittlung der Korngrößenverteilung pulverförmiger Stoffe. Atti X. Congr. int. Chim. Roma **4**, 650 (1940).
102. J. R. Gies, Sichtwirkung der Rauchgase und Grundsätzliches über den Leistungsgrad mechanischer und elektrischer Rauchgasreiniger. Braunkohle **39**, 71 (1940).
103. W. Giese, Silizium, Silikate, Silikose. Klin. Wschr. **19**, 558 (1940).
104. M. G. Godshello, J. R. Mlinik, N. O. Tabakow, Über die Explosivität des Staubes organischer Farbstoffe. Ind. organ. Chem. **6**, 26 (1939).
105. K. Gösele, Lichtelektrisches Verfahren zur Bestimmung der Kornverteilung in Staubluft. Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 138 (1940).
106. K. Gösele, Messung des Fraktions-Entstaubungsgrades mit einem neuen lichtelektrischen Verfahren. Forschg. Ingenieurwes. **10**, 235 (1939).
107. G. Gowaleswki, Klinische und tierexperimentelle Studien zur Frage der Aluminiumstaublunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 676 (1939).
108. K. Grosskopf, Atemschutz gegen Quecksilber. Draeger H. **1938**, 3, 895.
109. J. L. A. Grout, Silikose bei Schleifern. Brit. J. Radiol. **11**, 366 (1938).
110. W. Grundmann, Verfahren und Geräte für Bestimmung der Staubbeimengungen der Luft. Glas u. Apparat. **1939**, Nr. 8—12.
111. J. D. Gurewitsch und W. J. Kapusstina, Die Fragen des Gleichgewichtes in Aerosolen. Colloid J. (russ.) **5**, 781 (1939).
112. S. S. Gurwitz, Bestimmung geringer Kadmiummengen in der Luft von Industrieunternehmungen. Arbeitsschutz (russ.) **1939**, Nr. 941.
113. H. B. Haag, Die physiologische Wirkung von Zigarettenstaublösungen in Beziehung zu ihrem Nikotingehalt. J. Lab. clin. med. **25**, 610 (1940).
114. J. Hagen, Staublungenerkrankungen durch Erdfarben. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 621 (1939).
115. H. Halberstadt, Über Größenbestimmung unsichtbarer Teilchen. Staub **1940**, 151.
116. H. C. Hamaker, E. J. W. Verwey, Die Rolle der Kräfte zwischen den Teilchen beim elektrischen Niederschlag und anderen Phänomenen. Trans. Faraday Soc. **36**, 180 (1940).
117. H. C. Hamaker, Der Einfluß der Teilchengröße auf das physikalische Verhalten kolloider Systeme. Trans. Faraday Soc. **36**, 186 (1940).
118. L. E. Hamlin, Silikosis bei Eisenerzarbeitern. Industrial Med. **9**, 429 (1940).
119. H.'t Hart, Staubbekämpfung in Fabriken und Arbeitsstätten II. Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, Nr. 65 (1941), siehe auch I (27).
120. G. Hass, Staubmasken und Staubfilter (ihre Wirksamkeit und ihr Atemwiderstand; Grenzen ihrer Anwendbarkeit in Betrieben der Industrie der Steine und Staube). Arch. Gewerbepatol. Gewerbehyg. **9**, 97 (1938).
121. R. A. K. Harper, Silikose bei Töpferarbeitern. Brit. J. Radiol. **11**, 354 (1938).
122. R. Haul, Schwebstoffe in Gasen. Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **34**, 184 (1939).
123. S. Hedenstedt, Das Vorkommen von Silikose und Silikotuberkulose bei Gußstückputzern des Eisenwerkes Söderfors. Acta Tubercul. scand. **14**, 265 (1940).
124. A. Heller, Entstauber. Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-Boden- und Lufthyg. **16**, 175 (1940).
125. J. H. Hellmers, Mineralogische Untersuchungen zur Silikosefrage. Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **23**, 128 (1939).
126. H. O. Hettche und A. G. Schwab, Neues Verfahren zur Keimzahlbestimmung der Luft. Arch. Hyg. Bakteriol. **123**, 283 (1940).
127. H. Heywood, Messung des Feinheitsgrades von gepulverten Stoffen. Proc. Instn. mechan. Engr. **140**, 257 (1938).
128. E. Hiedemann, Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung (Berlin 1939).
129. E. Hiedemann, Schallabsorption in feuchter und nebelhaltiger Luft. Verh. Dtsch. physik. Ges. **20**, 59 (1939).
130. K. Humperdinck, Silikose durch Kieselkreide. Dtsch. Arch. klin. Med. **184**, 156 (1939).
131. I. Iitaka und R. Shiota, Eine Methode zur Ermittlung und Definierung von Pulvern. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **34**, 897 (1938).
132. D. Irwin und C. S. Gibson, Eine experimentelle Studie über die Giftigkeit verschiedener Quarzarten. Canad. med. Assoc. J. **39**, 349 (1938).
133. I. Isobe, Über die Probenahme von Staub. Concrete **47**, 161 (1939).
134. I. Isobe, Über das Problem des Staubsammelns und Trennens II. J. Japan. Ceram. Ass. **47**, 200 (1939).
135. I. Isobe, Über das Problem des Staubsammelns bzw. der Abscheidung von Staub III. Die Leistungsfähigkeit von Staubkammern J. Japan Ceram. Ass. **47**, 421 (1939).
136. K. Iwanow und N. Kobosew, Gewinnung von oxydischen Katalysatoren durch Fällung von Aerosolen. J. physic. Chem. (russ.) **10**, 1 (1938).

137. E. Jackson, Rauchbildende Chemikalien. Chem. Reviews **25**, 67 (1939).
138. J. Jacobi, Entnebelungsanlagen in Industriebetrieben. Z. Gewerbehyg. Unfallverhütg. (N. F. 17) **27**, 21 (1940).
139. J. Jacobi, Zur Beachtung der Richtlinien für die Bekämpfung der Silikose in der Eisen- und Metallindustrie in Gießereibetrieben. Gießerei **25**, 427 (1938).
140. W. N. Jermilowa, Über die Aufbewahrung von Tropfen von Wassernebeln. J. exp. theoret. Physik (russ.) **9**, 1281 (1939).
141. K. W. Jötten, Zur Frage der Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium. Arbeitsschutz **1940**, 252.
142. K. W. Jötten und H. Reploh, Experimentelles zur Thomasschlackenstaub- und Manganpneumonie. Ber. int. Kongr. Unfallmed. Berufskrankh. **1938**, 1028.
143. K. W. Jötten, H. Reploh und G. Hagemann, Experimentelle Untersuchungen über die Manganpneumonie und ihre Beziehungen zur Thomasschlackenpneumonie. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 314 (1939).
144. H. F. Johnstone und G. C. W. Urbana, Gasabsorption durch Flüssigkeitströpfchen. Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **31**, 993 (1939).
145. C. C. Jones, D. A. Mc Graw, T. E. Pardue, A. Ruark und K. Way, Über eine große Nebelkammer. Physic. Rev. (2) **54**, 1070 (1940); Bull. Amer. Physic. Soc. **15**, Nr. 21 940.
146. W. P. Jorisson, H. G. Snijders und H. J. Vink, Eine neue Methode zum Vergleich der auslöschenden Wirkung von feinzerteilten festen Substanzen auf explosive Gasgemische. Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **59**, 957 (1940).
147. J. W. Juschmanow und W. I. Sabijako, Bestimmung der Verstaubung von Gasen bei der Schwefelsäurefabrikation. Betriebs-Labor. (russ.) **8**, 545 (1939).
148. A. Kahlstorf, Thomasschlackenpneumonie. Dtsch. Arch. klin. Med. **184**, 466 (1939).
149. E. Kaplan und W. T. Falls, Chemische Bestimmung von Quarz (freier Kieselsäure) in Stauben. Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **10**, 388 (1938).
150. W. Kasten, Über die Phagozytose von Kohle- und Steinstaub in vitro. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 337 (1939).
151. W. Kasten, Morphologische Veränderungen in der Milzmakrophagenkultur nach Phagozytose von Kohle und Quarzstaub. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 346 (1939).
152. J. F. Kesper, Über eine neuzeitliche entwickelte Zerstäuber-Trockenmaschine für die chemische Industrie. Chem. Apparatur **26**, 353 (1939).
153. A. King, N. Samssonow und M. Heros, Angenommene Beziehungen zwischen dem Teeren der Straßen und der Zunahme des primären Lungenkrebses. Bull. Acad. Med. **121**, 784 (1939).
154. M. Kinoshita, K. Uchiyuama und T. Nakajima, Lichtdurchlässigkeit durch dichte Nebel. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1681 (1938).
155. K. Klinger, Löschversuche an brennendem Steinkohlenstaub. Bergbau **53**, 207 (1940).
156. H. Knöll, Zur Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweite von Filtern. Kolloid-Z. **90**, 189 (1940).
157. F. Krause, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxydrauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. **45**, 117 (1939).
158. H. L. M. Larcombe, In der Luft schwebende Materie I—III. Ind. Chemist. chem. Manufacturer **15**, 379, 418, 440 (1939).
159. R. G. Leiters, B. J. Marzinkowsky und L. K. Chotzjanow, Lehrbuch der industriellen Hygiene und Gewerbeerkrankungen (Moskau-Leningrad 1939).
160. E. Letterer, Untersuchungen einer Chrom-Silikolunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 496 (1939).
161. W. Liesegang, Das Verhalten der Abgase in der Luft. Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-Lufthyg. **15**, 185 (1940).
162. P. Lissowsky, Die Ladung von Aerosolteilchen in einer bipolaren Ionenatmosphäre. J. physic. Chem. (russ.) **14**, 521 (1940).
163. A. Löbner, Siebung, Windrichtung und Trübungsmessung und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Flugstaubeinwirkungen. Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-Lufthyg. **16**, 213 (1940).
164. H. Lohfert, Eine einfache Methode zur Bestimmung von gasförmigem SO_2 neben H_2SO_4-Nebeln und Stickoxyden an allen Stellen des Schwefelsäure-Kammer- und Turmsystems. Angew. Chem. **52**, 219 (1939).
165. C. C. Lucas und M. E. Dolan, Weitere Untersuchungen über die Löslichkeit von Quarz und Silikaten. Canad. med. Assoc. J. **40**, 126 (1939).
166. G. P. Lutschinski und M. J. Popowa, Bestimmung der Konzentration von industriellen Schwefelsäureaerosolen. Betriebslabor (russ.) **8**, 552 (1939).
167. R. Maassen und H. E. Büttner, Über die Staubgefährdung in der Schamotte und Dinasindustrie der schlesischen Oberlausitz. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 179 (1938).
168. J. F. Mc Mahon, Industriestaubtechnik. Techn. Blätter Wschr. Dtsch. Bergwerksztg. **28**, 458 (1938).
169. J. F. Mc Mahon, Wie kann man gegen die Staubgefahr vorgehen? Sci. American. **158**, 26 (1938).
170. H. Mahl, Anwendung des Übermikroskops in der Kolloidchemie und Metallurgie. Jb. A. E. G. Forschung **7**, 67 (1940).
171. H. Mahl, Über das elektrostatische Elektronenmikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie. Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).
172. R. B. Mason und C. S. Taylor, Explosivität von Aluminium — Pulver — Kieselsäure — Staubwolken. Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **32**, 67 (1940).
173. J. W. Matthews, Sammeln und Untersuchung von gesundheitlich schädlichem Staub, unter besonderer Berücksichtigung der Silikosis. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 173 (1938).
174. J. W. Matthews, Mikrochemische Untersuchung an kieselsäurehaltigen Stauben. Analyst. **63**, 467 (1938).

175. F. Mayer, Entflammungsversuche mit Braunkohlenstaubwolken. Braunkohle **39**, 31, 45 (1940).
176. R. Meldau, Feinstaube im sublichtmikroskopischen Gebiet. VDI. Verfahrenstechnik **1940**, 103.
177. N. Meleczer und T. Venkei-Wlassics, Die Quecksilberhochdrucklampe als Lichtquelle für Fluoreszenzmikroskopie und Mikrophotographie. Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **56**, 202 (1939).
178. W. Meyer, Staublungen-Erkrankungen in Trokkenfarbfabriken. Farben-Ztg. **43**, 1349 (1938).
179. W. Meyer, Kann durch Kieselgur eine Staublungenerkrankung verursacht werden? Farben-Ztg. **45**, 309 (1940).
180. A. C. Monkhouse, Luftverunreinigung. Einige ihrer Probleme. Chem. and. Ind. **58**, 596 (1939).
181. G. Morris, Die Elektrisierung von Pulvern beim freien Fall. Proc. physic. Soc. **51**, 1010 (1939).
182. F. Müller, Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole. Kolloid-Z. **90**, 1 (1940).
183. J. Müller-Strobel, Das Elektronenübermikroskop. Schweiz. techn. Z. **1940**, 527.
184. C. Naeslund, Ein Beitrag zur Frage der Technik bei experimenteller Silikose sowie eine Untersuchung über den Wert der Trachalsonde für das Studium der Staubwirkung in der Lunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 414 (1939).
185. C. Naeslund, Experimentelle Untersuchungen über das Ausgesetztsein von Eisengrubenarbeitern gegen Silikosis. J. of ind. Hyg. Toxicol **20**, 435 (1938).
186. C. Naeslund, Die Verhinderung von Silikose. Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung gewisser nicht silikatischer Staube und Kieselsäure bei der Entstehung und Entwicklung von Silikose. J. of ind. Hyg. Toxicol **22**, 1 (1940).
187. R. Nagel, Entstaubung und Lüftungsfragen in der Werkstatt (Berlin 1938).
188. N. Nashan, Laboratoriumsströmungsmesser für kleine und kleinste Mengen. Chem. Fabrik **13**, 471 (1940).
189. E. Naujoks, Staubschutz und Farbspritzschutz: Kennzeichen neuzeitlichen Betriebsschutzes. Draeger H. **202**, 4162 (1939).
190. R. A. Nielsen, Abscheidung von Staub. Bull. Amer. physic. Soc. **15**, 16 (1940); Physic. Rev. **58**, 205 (1940).
191. Nuok-Szczepanski, Talk und Talkumstaublunge. Arbeitsmedizin Heft 9 (Leipzig 1938).
192. M. Oberdalhoff, Versuche zum Nachweis des kieselsäurehaltigen Staubes im Lungengewebe mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 435 (1935).
193. H. Otto, Ockerstaublunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 487 (1939).
194. H. Otto, Gewerbliche Erkrankungen in der Glasindustrie. Glastechn. Ber. **17**, 138 (1939).
195. Y. Oyama und K. Jwasi, Studien über die Absorption von Gas in Form von Blasen. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **35**, 131 (1939).
196. G. Panchori, Der Kampf gegen giftige Lösungsmittel und Staube bei der Lederbearbeitung. Securitas **25**, 33 (1938).
197. A. L. Patterson, Die Scherrer-Formel zur Teilchengrößenbestimmung. Physic. Rev. (2) **56**, 978 (1939).
198. N. P. Pesskow, Lehrbuch der Kolloidchemie (russ.). (Moskau—Leningrad 1940).
199. J. W. Petryanow und N. N. Tunitzki, Über die Bildung von Aerosolen bei der Kondensation von übersättigten Dämpfen. J. physik. Chem. (russ.) **13**, 1131 (1939).
200. S. C. Philipp, Nebel und Dunst vom physikalisch chemischen Standpunkt. Trans. Instn. chem. Engr. **16**, 200 (1938).
201. A. Pleschtizer, Einfluß des Magnesiastaubes auf den Organismus der Arbeiter. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **7**, 8 (1938).
202. R. Pluhar, Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium. Aluminium **22**, 578 (1940).
203. A. Pochettino, Rauche und Staube im atmosphärischen Aerosol. Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 219 (1939).
204. A. Policard, Über den Elementarmechanismus der Pneumokoniose-Mineralien. Wirkung vom Permutit auf das Lungengewebe. Bull. Histologie Appl. **16**, 18 (1939).
205. A. Policard und I. Rollet, Aufhebung der schädlichen Wirkung von kieselsäurehaltigem Staub auf die Augenbindehaut durch metallisches Aluminium. C. R. Biol. Assoc. **132**, 190 (1939).
206. F. Prockat, F. Spicer und W. Moede, Leistungsversuche an Staubschutzmasken beim Thomasmehlumschlag in Hafenbetrieben. Staub **1940**, 16.
207. R. J. V. Pulvertaft, G. C. Lemon und J. W. Walker, Die Sterilisation von Luft und von Oberflächen durch Aerosole. Lancet **236**, 443 (1939).
208. E. Quitmann, Über die Bestimmung von Luftbeimengungen und die Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie. Angew. Chem. **53**, 80 (1940).
209. E. Quitmann und H. Cauer, Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft. Z. analyt. Chem. **116**, 81 (1939).
210. R. Radczewski, Über die neuesten Verfahren zur Untersuchung der feinsten Anteile in Tonen und Zementen. Chem. Ztg. **63**, 190 (1939).
211. L. W. Raduschkewitsch, Eine neue Methode zur Bestimmung der Beweglichkeiten und des Durchmessers von Rauchteilchen. Acta physicochim. URSS. **11**, 265 (1939); J. phys. chem. (russ.) **13**, 1322 (1939).
212. L. W. Raduschkewitsch, Über den Einfluß von Dämpfen einiger organischer Substanzen auf die Geschwindigkeit der Koagulation von Aerosolen. J. physic. Chem. (russ.) **12**, 34 (1940).
213. M. M. Rajer, Apparat zur Bestimmung der Menge an Kampfstoff und schädlichen Gasen in der Luft. Luftschutz Mitt. **11**, 37 (1940).
214. E. Rammler, Kritische Betrachtungen zur Frage der Fallgeschwindigkeit und Körnungskennlinie von Flugstauben. Braunkohle **38**, 675, 683 (1939).

215. E. Rammler, Gesetzmäßigkeit der Kernzusammensetzung bei Absiebvorgängen. Z. Ver. Dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechnik **1**, 6 (1940).
216. J. P. Rees, Die Staubgefahr in den keramischen Betrieben. Sprechsaal, Keramik, Glas, Email **71**, 561 (1939).
217. G. C. Richards, Überblick über Silikose und Staubprüfung in Ontario. Canad. Min. J. **60**, 121 (1939).
218. A. S. Richardson, Lüftung und Staubverhinderung in den Butte Gruben. Min. Technol. **2**, Techn. Publ. 969 (1938).
219. J. Roberts, Silikosis. Colliery Engng. **15**, 290 (1938).
220. A. H. Rodriguez, Disperse Systeme, Kolloide. An Escuela Nac. Ci. Biol. **1**, 205 (1939).
221. A. H. Roffo, Über den Gebrauch von Filtern in der Tabaksucht. Biol. Inst. med. exp. **16**, 255 (1939).
222. F. B. Rowley und R. C. Jordan, Die Leistung von Luftfiltern und ihre Beziehung zu der Art des Staubes, der Konzentration und der Luftgeschwindigkeit durch das Filter. Heating Piping Air Condition **10**, 539 (1938).
223. F. B. Rowley und R. C. Jordan, Vorhersage von Staubkonzentrationen. Heat Treat. Firg. **12**, 699 (1940).
224. E. Rumpf und E. Geigl, Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. Z. Physik **111**, 301 (1938).
225. R. G. Ruyssen, Über die Beständigkeit und die Eigenschaften von Aerosolen. Natuurwetensch. Tijdschr. **21**, 159 (1939).
226. Sandstrahlhelm und Sandstrahlmaske von Draeger. Draeger H. **206**, 4365 (1940).
227. M. Sartori, Filtermassen für den Schutz der Atemwege gegen Aerosole. Chim. e. Ind. (Milano) **21**, 537 (1939).
228. E. Saupe, Zur Frage der Röntgenuntersuchungen von Staubarbeitern mittels des Schirmbildverfahrens. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 93 (1940).
229. R. R. Sayers und R. R. Johns, Silikosis und ähnliche Staubkrankheiten. Publ. Health Rep. **53**, 1453 (1938).
230. H. Schmittner, Über den Einfluß des Schleifstaubes auf das Gebiß von Schmucksteinschleifern. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 123 (1938).
231. R. Schuhmann, Grundlagen der Zerkleinerung I. Größenverteilung und Oberflächenberechnung. Min. Technol. **4**, Nr. 4, Techn. Publ. 1189 (1940).
232. O. Schulz, Gesundheitliche Schäden durch gewerblichen Staub. Gasmaske **11**, 57 (1939).
233. A. Shaw, Die Zusammensetzung von Gestein und eingeatmetem Staub in Beziehung zur Silikose. Colliery Guard J. Coal Iron Trades. **58**, 522 (1939).
234. A. Shaw, Die Zusammensetzung von Gestein und eingetrocknetem Staub in Beziehung zur Silikose. Proc. South Wales Inst. Engr. **55**, 96 (1939).
235. C. B. Shepherd und C. E. Läpple, Fließvorgang und Druckabfall in Zyklonstaubsammlern. Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **31**, 973 (1939).
236. C. B. Shepherd und C. E. Läpple, Strömungsbild und Druckabfall in Zyklonstaubabscheidern. Zyklon ohne Einlaßblech. Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **32**, 1246 (1940).
237. E. Shobert, Messung der Größe von Teilchen, welche der Siebanalyse nicht zugänglich sind. Rev. sci. Instruments **10**, 169 (1939).
238. A. L. L. Silver, Aluminium als Schutzmittel gegen Silikosis. Light Metals (London) **2**, 349 (1939).
239. L. W. Smirnow, Über die Lichtstreuung in grobdispersen Systemen (Aerosol) I und II. Colloid J. (russ.) **4**, 717, 745 (1938).
240. J. V. Sparks, Asbestose. Brit. J. Radiol. **11**, 371 (1938).
241. W. Specht, Eine technische Rauchgasvergiftung. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **34**, 327 (1940).
242. O. Spengeer, Über Zuckerstaubexplosionen. Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 242 (1939).
243. O. Spengler und H. Hirschmüller, Hilfsmittel bei der Teilchenzählung im Spaltultramikroskop. Kolloid-Z. **94**, 29 (1941).
244. Arbeitstagung des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI. Angew. Chem. **54**, 152 (1941); Kolloid-Z. **94**, 227 (1941).
245. Staubschutzmasken. Gasmaske **11**, 29 (1939).
246. J. N. Stranski, Wesen der Keimbildung (Ref.). Angew. Chem. **54**, 152 (1941).
247. N. Sundius und A. Bygden, Der Staubinhalt einer Asbestosislunge und die Beschaffenheit der sogenannten Asbestosiskörperchen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **8**, 26 (1938).
248. H. C. Sweany, Siliko—Tuberkulose. Illinois Med. J. **1938**, Nr. 12.
249. H. C. Sweany, J. D. Porsche und J. R. Douglas, Chemische und pathologische Untersuchungen von Staublunge. Arch. Pathology **22**, 593 (1936).
250. A. Sylla, Berufsschädigung der Atmungsorgane. Med. Klinik **1939**, 79; Glastechn. Ber. **17**, 122 (1939).
251. S. Symanski, Bemerkenswerte Fälle von Silikose und ihre Verhütung. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **26**, 139 (1939).
252. S. Symanski, Über Porphyrose, zugleich ein Beitrag zur „akuten" Silikose. Arbeitsschutz **1940**, 272.
253. P. Tauzin, Ultramikroskopie bei großem Frontlinsenabstand für die Untersuchung der Aerosole. C. R. Acad. Sci. **209**, 27 (1939).
254. F. Toblacher, Künstliche Vernebelung als Hilfsmittel des Luftschutzes. Protar **6**, 17, 38 (1940).
255. F. Tödt, Die Verhütung von Zuckerstaubexplosionen. Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 273 (1939).
256. Y. Toriyama und K. Kurihara, Abscheidung von feinem Staub durch elektrischen Niederschlag mittels ionisierter Dämpfe. Elektrotechn. J. **4**, 216 (1940).
257. M. W. Travers, Über den Einfluß der Zerkleinerung auf die Löslichkeit von Mineralsubstanzen und auf den toxischen Charakter der entstehenden Staube. Chem. and Ind. **58**, 226 (1939).
258. F. Trey, Nebelbildung bei Wärmeentzug durch Wärmeteilung. Physik. Z. **41**, 415 (1940).

259. M. F. Trice, Pyrophyllitstaub — seine Wirkung und Bekämpfung. Min. Technol. **4**, Nr. 3, Techn. Publ. 1179 (1940).
260. N. Tunitzki, Über Koagulation von schwach geladenen Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **13**, 1141 (1939).
261. Kiyoshi Uchiyama, Lichtdurchlässigkeit durch dichten Nebel. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **35**, 872 (1939); Bull. Inst. phys. chem. Res. **18**, 1 (1939).
262. S. S. Urasowski und J. G. Polotzki, Ultraschall und durch ihn hervorgerufene Effekte. Fortschr. Chem. **9**, 885 (1940).
263. V. Valentiner, Über die elektrische Zündmöglichkeit von Braunkohlenstaub. Braunkohle **39**, 327 (1940).
264. H. Verdinnè, Das Problem der Silikosis und der Kampf gegen den Staub in den Bergwerken. Rev. univ. Mines, Metallurg. Trav. publ. (8) **14**, 357, 604 (1938).
265. H. Volta, Die Nebel und Rauche im neuzeitlichen Krieg. Nature **1940**, 240 (Paris).
266. A. J. Vorwald, A. B. Delahant und M. Dworski, Silikose und Pneumonie durch Typ III des Pneumokokkus. J. of ind. Hyg. Toxicol. **22**, 64 (1940).
267. H. Voss, Über das Vorkommen von beruflichen Manganvergiftungen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 453 (1939).
268. B. Waeser, Fortschritte auf dem Gebiet der großtechnischen Betriebsapparaturen. 10. Zerkleinern. Chem. Fabrik **14**, 39 (1941).
269. B. Waeser, Filter, Betriebsauswahl und Betriebsführung. Chem. Apparatur **27**, 262 (1940).
270. S. Wehrli, Selbstentzündliche Zinkstaubrückstände als Brandursache. Chem. Fabrik **13**, 362 (1940).
271. N. Wesström und G. Lundin, Künstliche Nebel durch feinste Zerstäubung von Oleum oder Chlorsulfonsäure, $SnCl_4$, $TiCl_4$ oder dgl. unter hohem Druck aus einer Düse (Pat.-Ref.). Chem. Zbl. **1939** I, 874.
272. E. Wicke, Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen. Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939).
273. G. Wiedmann und G. Freyer, Verschiedene Methoden zur experimentellen Größenbestimmung kleinster Teilchen mit Röntgenstrahlen. Fortschr. Röntgenstr. **61**, 119 (1940).
274. H. E. Williams und D. A. Irwin, Silikose: Eine experimentelle Studie über die Eliminierung von Silikaten aus dem Gewebe. Canad. med. Assoc. J. **39**, 26 (1938).
275. A. Winkel, Teilchengrößenbestimmung an Stauben. Chem. Apparatur **26**, 265, 284 (1939).
276. A. Winkel, Die elektrische Polarisation der Staube und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration. Angew. Chem. **54**, 152 (1941).
277. A. Winkel und H. Witzmann, Die Messung der Wärmebewegung an Aerosolen und ihre Verwendung zur Teilchengrößenbestimmung. Z. Elektrochem. **46**, 181 (1940).
278. R. Winterer, Ergebnisse der Reihenuntersuchungen über Silikose bei Arbeitern des Schauinslandbergwerkes. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 24 (1940).
279. H. Witzmann, Beitrag zur Messung der Porosität von Filtern. Chem. Fabrik **12**, 345 (1939).
280. H. Witzmann, Theoretische Grundlagen der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Aerosolfiltration. Kolloid-Z. **95**, 102 (1941).
281. H. Witzmann, Elementarvorgänge bei der Staub- und Nebelfiltration. Z. Elektrochem. **46**, 313 (1940).
282. H. Witzmann, Staub- und Nebelabscheidung an Trockenfiltern. Z. VDI. Beih. Verfahrenstechn. **1940**, 107.
283. A. Wolff, Asbestosia pulmonium. Nord. hyg. Tidskr. **21**, 1, 33 (1940).
284. B. H. Wylam, Atmosphärische Verunreinigungen mit besonderer Beziehung auf Schwefel und Staub. Chem. Age **39**, 196 (1938).
285. A. Zschacke, Die Gefahr der Staublungenbildung und sonstiger Vergiftungserscheinungen in der Gemengekammer. Glashütte **70**, 361 (1940).
286. A. Arras, Abscheidung von metallhaltigem Flugstaub durch Elektrofilter. Metallwirtsch. Metalltechn. **20**, 27 (1941).
287. J. Bricard, Koagulation vom Magnesiumoxydrauch. C. R. Acad. Sci. **211**, 278 (1940).
288. P. C. Carman, Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Pulvern II. J. Soc. chem. Ind. **58**, 1 (1939).
289. E. L. Gooden und Ch. M. Smith, Messung der mittleren Teilchendurchmesser von Pulvern. Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **12**, 479 (1940).
290. C. Hadjioloff, Zur Frage der Entstehung der schwerenStaublungenerkrankungen(Silikose). Med. Klinik **36**, 894 (1940).
291. M. Pautheiner und E. Brun, Zählung von Nebeltröpfchen mit Hilfe des elektrischen Feldes. R. C. Acad. Sci. **211**, 295 (1940).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Went, I. I.-Eindhoven, **Adsorption an massiven Metalloberflächen und ihre Messung mittels des Kontakt-Widerstandes.** (Physica **8**, 233, 1941.)

Hohn und Meissner fanden, daß der Übergangswiderstand von Metallkontakten bei sehr tiefen Temperaturen einem Restglied konstanten Widerstandes zustrebt (5... 12×10^{-4} rez. Ohm/qcm). Er erweist sich als echter Widerstand (der Strom ist spannungsproportional) und beruht auf der zwischen den Metallen befindlichen Gashaut. Sie hält die Elektroden auseinander und wirkt als Barriere, welche die Elektronen mit ihrer kleinen kinetischen Energie nicht durchdringen können. Die Wellenmechanik zeigt allerdings, daß trotz dieser Potentialschranke

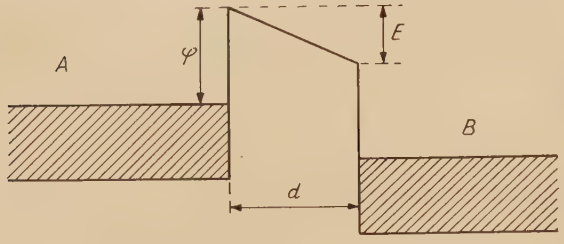


Fig. 1. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der adsorbierten Gashaut zwischen zwei Kontaktmetallen A und B. Der Spannungsabfall E verläuft um die Potentialschwelle φ, erhöht von A nach B. (d = Dicke der Gashaut.)

(φ in der Fig. 1) für die Elektronen eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit besteht (Tunneleffekt). Die Wellenmechanik gibt dabei einen formelmäßigen Zusammenhang zwischen Spannung E, Strom I und den anderen charakteristischen Größen (siehe Fig. 1). Es zeigt sich dabei, daß die experimentelle Untersuchung von E und I unter den verschiedenenen Bedingungen quantitative Einzelheiten über die genannte adsorbierte Gashaut (Dicke; van der Waalssche und aktive Adsorption; Wanderung der Gasmoleküle längs der Oberfläche) zu liefern vermag. Verf. beschreibt experimentelle Anordnung, Messungen und Ergebnisse am System Molybdän-Sauerstoff. Auch die Desorption des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur wird bestimmt. H. Schfr.

Gibby, C. W., und C. Argument, **Adsorption an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten. III.** (J. chem. Soc. London **1940**, 596.)

Methylenblau, Kongorot, Bordeaux und einige andere untersuchte Farbstoffe wurden an der Grenzfläche zwischen Hg und Wasser positiv adsorbiert, während man nach Gibbs bei einigen derselben negative Adsorption hätte erwarten sollen. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Dervichian, D., **Theorie der Denaturierung und der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proteine.** (C. R. Acad. Sci. **212**, 86, 1941.)

Auch diese Röntgendiagramme zeigen: Denaturierung schafft Faserstruktur bei jenen Proteinen, die im nativen Zustand globulär waren. Das macht sie keratinähnlicher [und muß ihre Zusammenlagerung, das Einspringen benachbarter Moleküle in Gitter erleichtern. Ref.] R. E. Lg.

Monk, G. S., **Untersuchungen an reflexvermindernden aufgedampften Fluoridschichten.** (J. opt. Soc. America **30**, 571, 1940.)

Aufgedampften MgF_2 ist zuerst im Sinne von Volmer beweglich. — Die UV-Durchlässigkeit wird durch diese Schicht etwas vermindert. R. E. Lg.

Barrer, R. M., **Gasdurchlässigkeit von organischen Polymeren.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 644, 1940.)

Wird die Durchlässigkeit des Ebonits bei 20° C für H=1 gesetzt, so ist die für H_2=0,3, für N_2=0,005. Auch beim Bakelit zeigt sich ein solcher Unterschied in der Durchtrittsgeschwindigkeit, daß Membranen daraus zur Trennung von Gasen aus Gemischen verwandt werden können. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Sheppard, S. E., R. C. Houck und C. Dittmar-Rochester, N.Y., **Die Struktur von Solen und Gelen der Gelatine, VI.** (J. physic. Chem. **44**, 185, 1940.)

Das gegenüber flüssigem Wasser vorhandene Minimum der Wasseraufnahme beim isoelektrischen Punkt (p_H 4,8) zeigt sich nicht bei der Wirkung von dampfförmigem Wasser auf dünne trockne Gelatinefolien. Wasserdampf wird auch kaum geringer aufgenommen, wenn die Folien mit Chromsalzen gegerbt worden waren. Folien von p_H 2,8 bis 5,0 zeigen eine größere Wasserdampfaufnahme wie die von p_H 5,0—9,0. Ein Einfluß der Foliendicke ist bis herunter zu 76 μ nicht feststellbar. Unterhalb 50 μ wird sie aber geringer. Bei höherer Temperatur getrocknete Folien nehmen sowohl weniger flüssiges wie auch dampfförmiges Wasser auf. Vorheriger hydrolytischer Abbau der Gelatine (Gelatosebildung) ändert nicht das Verhalten der daraus bereiteten Folien gegen Wasserdampf.

Eine Gelatinesorte, die durch ihre Herstellungsart einen isoelektrischen Punkt bei p_H 8,2 hat, verhält sich bis zu einer relativen Feuchtigkeit von 60 Proz. so wie die erste. Darüber hinaus nimmt sie weniger Wasserdampf auf.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen an den Folien ist bemerkenswert, daß geringe Mengen KCl oder KBr sie nicht erhöhen, wohl wegen Bindung der Ionen an die Gelatine. Suspendiertes AgCl ist ohne Einfluß. R. E. Lg.

Betz, H.-Dresden, T. H., **Die Diffusion von Wasserstoff durch Eisen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und ihre Beziehung zur Katalyse.** (Z. Physik **117**, 100, 1940.)

Der Durchtritt von H aus einer Glimmerentladung durch eine Eisenkathode wird fast vollkommen aufgehoben, wenn die Vorderseite durch Schmirgeln oder durch Rasiermessereinschnitte aufgerauht war. Mehr als das Doppelte von H geht durch, wenn die Aufrauhung auf der Rückseite erfolgt war. Die Deutung lautet: Die scharfen Kanten wirken als aktive Zentren. Sie erleichtern dem auftreffenden H die Rückkehr in den Entladungsraum und den Übergang in H_2.

[Man wird dadurch im Glauben bestärkt, daß auch das Reid-Phänomen der Froschhaut bedingt ist durch Strukturverschiedenheiten der Außen- und Innenseite. Ref.] R. E. Lg.

Stewart, G. W., D. O. Holland und L. M. Reynolds-Iowa City, **Orientierung flüssiger Kristalle durch Wärmeleitung.** (Physic. Rev. [2] **58**, 174, 1940.)

Die 1936 von G. W. Stewart gefundene orientierende Wirkung eines Temperaturgefälles auf die flüssigen Kristalle des p-Azoxyanisols äußert sich nach diesen neueren Untersuchungen bereits dann, wenn das Gefälle nur 1° C/cm beträgt. Zum Nachweis waren Röntgenstreuaufnahmen notwendig. R. E. Lg.

Ruyssen, R., J. Boone-van den Haute-Gent, **Der Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Bariumsulfat.** (Med. Kon. Vlaamsche Acad. Wet., Kl. Wet. **1941**, 3.)

Der Eintritt der Trübung in übersättigten Lösungen von $BaSO_4$, die durch frische Mischung von verdünnten Lösungen von $BaCl_2$ und K_2SO_4 entstanden

waren, wird mittels Pulfrich-Nephelometer bestimmt.

Bei Konzentrationen zwischen 0,034 bis 0,17 g/Liter beschleunigt Gummiarabikum die Kristallbildung. Bei 0,34 g/Liter wird die Kristallbildung um mehr als eine Stunde verzögert. Gelatine bringt bei $p_H = 6{,}0$ eine Sensibilisierung bei 0,0063 g/Liter, eine Schutzwirkung bei 0,13 g/Liter. R. E. Lg.

Mattheeuws, J.-Gent, **Über die Oberflächenspannung des Wassers als Funktion der Temperatur.** (Wis-en Nat. Tijdschrift **10**, 29, 1940.)

Aus den Untersuchungen von Volkmann (1880) und anderer Forscher hatte sich zwischen 0 und 20° C ein geradliniger Abfall der Oberflächenspannung um 0,14 Dyn je Grad C ergeben. Die hier mit dem Abreißverfahren vorgenommenen Nachprüfungen bestätigen das. Sie waren vorgenommen worden, weil Timmermans (1937) zwischen 0 und 17° C eine sehr erhebliche Abweichung von der Geraden (mit einem Tiefpunkt bei 10° C) gefunden hatte. Timmermans hatte die Steighöhen, den Maximaldruck und die Tropfengröße bestimmt. Bei einer Nachprüfung mit dem letzteren Verfahren erhielt Mattheeuws keine anderen Werte wie mit dem Abreißverfahren. R. E. Lg.

Schenck, R.-Marburg, **Aus der Entwicklungszeit der Chemie des festen Zustandes.** (Z. Elektrochem. **47**, 1, 1941.)

Zu Beginn seiner Forscherzeit hatte auch Schenck gegen das Vorurteil von Tammann, Nernst u. a. zu kämpfen, Lehmann's flüssige Kristalle seien nur durch Verunreinigungen, Emulsionsbildungen bedingt. Als D. Vorländer die gestreckte Gestalt ihrer Moleküle nachwies, schloß Schenck daraus auf die Möglichkeit einer Polymorphie auch im flüssigen Zustand.

Die asbestartige Form des Schwefeltrioxydes erkannte er als Polymerisationsprodukt. In anderen Fällen rechnete er mit Knäuelungen und Streckung langer Ketten. — Die Beeinflussung des Verhaltens des Eisenoxyduls weit unterhalb des Schmelzpunktes durch Magnesia veranlaßte ihn zu weiteren Forschungen auf dem Gebiet der Isomorphie, die für das Hüttenwesen wichtig wurden. — Oberflächenerscheinungen begegneten ihm bei der heterogenen Katalyse. — Dann betonte er stark die Bedeutung des Verteilungsgrades für Umsetzungen im festen Zustand. R. E. Lg.

Weitz, E.-Gießen, **Farbänderung und katalytische Wirkung als Folgen der bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen eintretenden Polarisation.** (Z. Elektrochem. **47**, 65, 1941.)

„Oberflächenaktiv" ist hier in anderem Sinne als von J. Traube gebraucht. Denn es ist die Rede von der Adsorption an SiO_2- und Al_2O_3.

Die farblosen Halogenide des Triphenylmethyls und die Dihalogenide des Tetraaryl-p-xylylens werden bei ihrer Adsorption aus einer Lösung in Benzol an SiO_2 oder Al_2O_3 farbig. Es wird angenommen, daß sie „durch die Adsorption heteropolar werden. Diese Polarisation fassen wir auf als eine Auswirkung der starken elektrischen Felder, die an der Oberfläche der als Dipole wirkenden Adsorptionsmittel vorhanden sind und die — ebenso wie bei den Elektrizitäten des Holundermarkkügelchens, durch die Ladung der Siegellackstange getrennt werden — die Trennung des unpolaren Pseudosalzes Triarylchlormethan usw. in den kationischen und den anionischen Teil verursachen. Diese polarisierend wirkende Adsorption ist durchaus verschieden von der bekannten sog. polaren, d. h. polarauswählenden Adsorption, die darin besteht, daß Anionen, z. B. solche von sauren Farbstoffen, besonders fest von positiven (basischen) Adsorbentien festgehalten werden, Kationen hingegen von negativen (sauren) Adsorbentien".

Wie bei der chromatographischen Analyse kann man auch hier das Adsorbierte (z. B. mit Alkohol) eluieren und so die Färbung wieder aufheben.

Es wird die Frage behandelt, weshalb das in der Einleitung als „latent basisch" bezeichnete Al_2O_3 sich der „latentsauren" SiO_2 so ähnlich verhält. Da früher festgestellt worden war, daß Zugabe von $AlCl_3$ ebenfalls die Farben auftreten läßt, heißt es jetzt: „Die starken elektrischen Felder, die wir in den Adsorptionsmitteln annehmen müssen, können offenbar in gleicher Weise wirken wie das Feld des Al^{+++}-Ions, und unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, kann dann die Wirkung der Adsorptionsmittel ebenso wie die des $AlCl_3$ als eine Säurewirkung (d. h. Salzbildung) bezeichnet werden. Der bei der Einwirkung von Alkoholen oder Wasser erfolgende Zerfall sowohl der $AlCl_3$-Komplexe wie der farbigen Adsorpte ist dann nichts anderes als eine Art Alkoholyse oder Hydrolyse".

Auch der von Schwarzenbach in der Aussprache gemachte Versuch, die Verwandtschaft des Verhaltens von SiO_2 und Al_2O_3 nachzuweisen, erfordert wörtliche Wiedergabe: „Es rührt dies davon her, daß die betreffenden Oberflächen koordinativ ungesättigte Atome (Si und Al) enthalten, die mit dem Proton vergleichbar sind. Diese Atome lagern sich wie Protonen an einsame Elektronenpaare von allen möglichen Basen (OH, Cl, J, auxochrome Gruppen der Farbstoffe usw.) an. Durch die Blockierung der betreffenden Elektronenpaare entsteht die auffallende Farbänderung." R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Lochmann, G.-Berlin, **Über die Bestimmung der Porengröße von porösen Stoffen, insbesondere nach dem Gasdurchströmungsverfahren von H. Adzumi.** (Angew. Chem. **53**, 505, 1940.)

J. Sameshima (Bull. chem. Soc. Japan **1**, 5, 1926) zeigte, daß die Gasströmung durch poröse Scheidewände nicht immer nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz verläuft. H. Adzumi (Bull. chem. Soc. Japan **12**, 304, 1937) hat bei sehr verschiedenen Drucken Strömungsmessungen an Gasen durchgeführt und an Hand folgender Überlegungen gedeutet. Das Hagen-Poiseuille Gesetz gilt nur im Bereich laminarer Strömung, wenn also das Verhältnis der freien Weglänge der Moleküle zum Porenradius klein ist. Im umgekehrten Fall, wenn der Porenradius klein ist im Verhältnis zur freien Weglänge, so gilt nach Knudsen:

$$V_M = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{P} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \frac{r^3}{l} \cdot n \cdot f,$$

wobei $n \cdot f$ Porenzahl und Filterfläche bedeuten, $(p_1 - p_2)$ die treibende Druckdifferenz. Da in beiden Druckbereichen die durchgehenden Gasmengen dem Druckabfall und der Zeit proportional sind, so vereinfacht sich die Übersicht, wenn man den V_L-Wert

nach Poiseuille für laminare Strömung und den V_M-Wert nach Knudsen für molekulare Strömung durch die Werte K_L bzw. K_M ersetzt, die sich auf die Zeiteinheit 1 sec und den Druck 1 Dyn/qcm beziehen. Es ist:

$$K_L = p \cdot \frac{\pi}{8 \eta P} \cdot \frac{r^4 \cdot n \cdot f}{l}$$

und

$$K_M = \frac{4}{3P} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot RT}{M}} \cdot \frac{r^3 \cdot n \cdot f}{l}.$$

Setzt man alle Werte in cgs-Einheiten ein, so besitzen beide K-Werte die Dimensionen: ccm Gas gemessen bei Druck P, dividiert durch Zeit in Sekunden mal Druckabfall in Dyn/qcm.

Für das mittlere Druckgebiet zwischen laminarer und molekularer Strömung fehlt bisher die mathematische Formulierung. Adzumi fand die Glütigkeit folgender Interpolationsformel:

$$K = K_L + K_M \cdot \gamma .$$

γ wird so bestimmt, daß die Formel das Meßergebnis richtig wiedergibt. Bei hohen Druckwerten ist $K = K_L$, um mit fallendem p zu sinken. Bei $K_L = K_M$ ist $K > K_M$, um dann unter K_M zu fallen und schließlich wieder anzusteigen. Beim Minimum ist $\gamma = 1$, darüber sind die γ-Werte wechselnd, aber ist p 0,1 mal so groß wie bei dem Punkte, wo $K_L = K_M$ ist, so ist γ konstant und für reine Gase praktisch = 0,9. Diesen Wert ist man also berechtigt in Adzumi's Summenformel einzusetzen: $K = K_L + K_M \cdot 0{,}9$.

Mit Bezug auf p ist diese Formel linear:

$$K = p \cdot \frac{\pi}{8 \eta P} \cdot \frac{r^4 \cdot n \cdot f}{l} + \frac{0{,}9 \cdot 4}{3P} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{r^3 \cdot n \cdot f}{l}.$$

Mit 2 oder mehr Messungen von K bei verschiedenen mittleren Drucken kann man die Gerade graphisch festlegen und ermittelt dann K_P bei dem mittleren Druck P und K_0 bei $p = 0$. Aus diesen kann man dann n und r berechnen. In cgs-Einheiten lauten die Formeln:

$$r = \left(\frac{K p}{K_0} - 1\right) \cdot \frac{32 \eta \cdot 0{,}9}{3 p \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}};$$

$$n = K_0 \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \frac{3 \cdot l \cdot P}{4 \cdot f \cdot 0{,}9} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi}} \cdot RT .$$

Im weiteren werden die Anwendungsgrenzen des Verfahrens kritisch besprochen, sowie die Meßeinrichtungen und Ergebnisse. Wesentlich für die Beurteilung ist, daß die berechneten Porenradien und Porenzahlen nicht real vorzukommen brauchen, „die Zahlen geben nur an, wie eine Modellplatte in der Richtung des Gasstromes zu bohren wäre, wenn sie beim Strömungsversuch sich ebenso verhalten soll wie eine gleich große Platte aus dem untersuchten Stoff". (Anmerkung des Ref.: Schon früher haben C. Padovani und G. Monti, Ital. P. 310637, sowie Giorn. chim. Ind. appl. **15**, 331, 1933, erwiesen, daß das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz in eine linear verlaufende Beziehung übergeht, wenn man statt Kapillaren von diskretem rundem Querschnitt poröse Diaphragmen mit Gas durchströmt. Darauf bauen sie einen Strömungsmesser auf in Abänderung der bekannten Anordnung von Riesenfeld. Im übrigen empfindet man es wohl bei dem Adzumi'schen Verfahren als unbefriedigend, daß es sich nur um fiktive Werte dreht. Letzten Endes ist das aber nicht anders bei der Ermittelung der Porenweite nach dem Blasendruckverfahren, worauf H. Knöll (Kolloid-Z. **86**, 1, 1939) nachdrücklich und unter gleichzeitiger Angabe eines Standardverfahrens hingewiesen hat.) Pr.

v. Ardenne, M., und D. Beischer-Berlin-Dahlem, **Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop.** (Z. Elektrochem. **46**, 270, 1940.)

Verf. verweisen zunächst auf die Wichtigkeit der Untersuchungen an feinsten Stauben als Zweiggebiet der Kolloidforschung. Während man früher bei der Bestimmung der Teilchengröße von Aerosolen auf Messungen mit dem Mikroskop und dem Ultramikroskop angewiesen war, besteht heute die Möglichkeit, mit Hilfe des Universal-Elektronenmikroskops, besonders der Konstruktion nach v. Ardenne, kolloide Systeme bildmäßig wiederzugeben und in ihren Größen quantitativ auszumessen. Es werden übermikroskopische Stereobilder von Rauchen aus MgO, CdO, ZnO, PbO, Fe_2O_3 gezeigt und diskutiert. An solchen Rauchen ergab sich auch erstmalig die Möglichkeit, in der 100 ÅE.-Dimension die Morphologie eines Reaktionsvorganges, am Beispiel der Überführung von Magnesiumoxyd in basisches Magnesiumkarbonat, direkt sichtbar zu machen. Bei den sehr feinen Partikeln von Rauch aus Aluminiumnitrid erwies sich die Anwendung der übermikroskopischen Dunkelfeldmethode als günstig, da sich feinste Partikeln im Dunkelfeld mit stärkerem Kontrast abheben als im Hellfeldbild. W. G. Be.

Martin, H.-Kiel und W. Kuhn-Basel, **Multiplikationsverfahren zur Spaltung von Razematen.** (Z. Elektrochem. **47**, 152, 1941.)

C.W. Porter (1923) u. a. hatten festgestellt, daß die d- und l-Antipoden einer asymmetrischen Verbindung verschieden stark auf einem optisch aktiven Adsorptionsmittel adsorbiert werden können. Die hier vorliegenden Versuche bestätigen die Richtigkeit der Voraussetzung, daß das weniger stark Adsorbierte bei Temperaturerhöhung stärker desorbiert wird, und daß man in einem Temperaturgefälle eine gewisse Trennung der d- und l-Antipoden herbeiführen kann. R. E. Lg.

Shute, R. L.-Urbana, **Verfahren zum Brikettieren des Glasgemengsels.** (Ceram. Ind. **34**, Nr. 6, 38, 1940.)

Die Brikettierung der Rohstoffe vermindert die Gefahren der Silikose und der Schlierenbildung. Wasserglas eignet sich dazu besser als Portlandzement oder Stärke. R. E. Lg.

Wardle, K., **Zunehmender Gebrauch von Harnstoff in der Textilindustrie.** (Melliand Textilber. **22**, 387, 1941.)

Man nützt sein Dispergierungsvermögen für gewisse Farbstoffe aus, auch das Lösevermögen für Leime. Die Proteinketten bilden mit Harnstoff neue Molekülketten, welche den Wollmizellen vergleichbar sind. Sie eignen sich zur Herstellung von Kunstfasern. R. E. Lg.

Spandau, Hans, und Walter Gross-Greifswald, Chem. Inst., **Zur Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe durch Dialyse.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 362, 1941.)

H. Brintzinger hat früher vorgeschlagen, Molekulargewichte wasserlöslicher Nichtelektrolyte durch Messung ihrer Dialysekoeffizienten zu bestimmen, wobei als Dialysiermembran „Cellophan 300" oder

„Cuprophan 15“ zu verwenden sei. Später hat F. Klages auf Grund von Dialysemessungen an Alkoholen, Zuckern und Methylzuckern festgestellt, daß die von Brintzinger aufgestellte Beziehung zwischen Dialysekoeffizient λ und Mol.-Gew. M, nämlich die Gleichung $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ bei Verwendung von „Cellophan 300“ nicht erfüllt ist. Durch parallel angestellte Diffusions- und Dialysemessungen an einigen anorganischen Ionen haben G. Jander und H. Spandau ebenfalls gezeigt, daß bei Benutzung von „Cellophan 300“ und auch „Cuprophan 15“ das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ nicht konstant ist, und haben dann die sehr viel weitporigeren „Cellafilter 100 sec.“ als geeignetere Dialysiermembranen empfohlen.

Zur weiteren Sicherstellung dieser Resultate wurden von H. Spandau und W. Gross vergleichende Dialysemessungen an einigen organischen, wasserlöslichen Nichtelektrolyten verschiedenen Molekulargewichts (Alkoholen, Zuckern, Glykosiden) mit den 3 verschiedenen Membransorten durchgeführt, wobei sie die Behauptungen von G. Jander und H. Spandau vollauf bestätigten. Lediglich die Cellafilter erwiesen sich als Dialysiermembranen zur Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe geeignet; für die mit Cellafiltern gemessenen Dialysekoeffizienten hat die Beziehung $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} = \text{konst.}$ strenge Gültigkeit. Für die Cuprophanmembran gilt die Gleichung nur dann, wenn die Mol.-Gewichte kleiner als 130 sind, während für Stoffe mit größeren Teilchengewichten eine starke Behinderung der Dialysiergeschwindigkeit durch die zu engen Membranporen störend in Erscheinung tritt. Diese Behinderung erfolgt bei „Cellophan 300“ schon beim Äthylalkohol, dem niedrigst molekularen der geprüften Stoffe.

Dialysemessungen mit „Cellafiltern 100 sec.“ gestatten eine Mol.-Gew.-Bestimmung organischer, wasserlöslicher Stoffe mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 3 Proz. Damit steht dem Organiker jetzt eine neue bequeme Methode zur Mol.-Gew.-Bestimmung, die nicht auf den osmotischen Gesetzen beruht, zur Verfügung.

Dialyseversuche an Digitalin und Digitonin machen es sehr wahrscheinlich, daß für beide Verbindungen in ihrer verdünnten, wässerigen Lösung ein doppelt so großes Mol.-Gew. angenommen werden muß, als in der Literatur angegeben ist.

Eigenreferat.

Takeuti, T.-Tokyo, Techn. Hochsch., Naturw. Inst., **Bemerkungen über die Theorie der Kapillaroskopie.** (Bull. Tokyo Univ. Engineering **9**, 171, 1940.)

In einer früheren Arbeit leitete Verf. als erste Näherung für die Steiggeschwindigkeit von Flüssigkeiten in Kapillaren die Gleichung:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{\sigma r}{4 h \eta}$$

ab. In dieser Gleichung ist v meßbar, alle anderen Größen außer r bekannt; man kann also r auf diesem Wege bestimmen. Jedoch sind die Werte von r, die man beim Aufsteigen von Flüssigkeiten in Papier mikroskopisch messen kann, erheblich kleiner. Dies liegt daran, daß in obiger Gleichung die Wirkung der Schwere nicht berücksichtigt ist; die zweite Näherung:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\sigma r}{4 \eta h} - \frac{r^2 0{,}8}{8 \eta}$$

kann integriert und ein darin auftretender logarithmischer Ausdruck in eine Reihe entwickelt werden, die man nach dem 1. Glied abbricht; durch diese näherungsweise Integration kommt man zu demselben Ausdruck, den man aus der 1. Differentialgleichung durch strenge Integration erhält:

$$t \sim 2 \eta h^2 / \sigma r$$

als Ausdruck für die Zeit t, die zur Erreichung einer bestimmten Höhe h erforderlich ist. Man kann diesen Ausdruck benutzen, um bei Flüssigkeitsgemischen und leicht verdampfenden Flüssigkeiten die Viskosität durch Aufsteigenlassen in Löschpapier zu messen. Verf. geht noch auf Entwicklung obiger Gleichungen durch Einführung der Reynolds'schen Zahl ein; jedoch ist diese Entwicklung einer experimentellen Prüfung nicht zugänglich. Verf. schlägt Einführung der Permeabilität entsprechend der von Darcy eingeführten Gleichung $v = \mu \cdot \Delta p / \eta h$ vor; $\Delta p = 2 \sigma / r$.

H. Mohr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Rudolph, H.-Bad Homburg, **Mikrophysikalische Erklärung oder Makrophysik für die Gewitterelektrizität?** (Meteorolog. Z. **1941**, 182.)

Die von W. Findeisen vorgetragene Theorie [Dispergierung des Eises und verschieden rasches Sedimentieren der Bruchstücke] genügt nicht zur Erklärung der gewaltigen Energien. Eine Makrophysik ist hier aber noch nicht erlaubt, so lange es nicht sicher ist, daß eine negative Eigenladung der Erde stets vorhanden ist. R. E. Lg.

Czeratzki, W.-Pillnitz, **Untersuchungen über den Einfluß der Bodenquellung und der Kolloidschrumpfung auf die Bodenstruktur.** (Dissertation, Halle a. S. 1939.)

Sowohl im anstehenden Ackerboden wie beim Laboratoriumsversuch nimmt beim Austrocknen der Porenraum ab, später nach einem Umkehrpunkt aber wieder zu. Der „gewöhnlichen Schrumpfung“ folgt nach v. Nitzsch (1939) eine „Kolloidschrumpfung“, bei welcher die äußerlich sichtbare Volumverminderung sehr viel geringer ist als anfangs. [Dafür war Kolloid-Z. **15**, 18, 1914, der Ausdruck „Innenschrumpfung“ geprägt worden.] Um letztere zu deuten, wird die der üblichen Vorstellung entgegengesetzte Annahme gemacht, daß das hygroskopische Wasser auf den Bodenteilchen nicht verdichtet, sondern besonders locker ist. [Dieses statt der näherliegenden Annahme, daß die gegenseitige Berührung der Bodenteilchen das Zustandekommen einer noch dichteren Packung erschwert.]

Unterhalb der Bearbeitungsschicht findet man oft im Ackerboden eine Verdichtungsschicht, d. h. geringen Porengehalt, wodurch das Vordringen der Pflanzenwurzeln erschwert sein kann. Der meist üblichen mechanischen Deutung (Pflugsohle) oder durch Einschlemmung von Kolloiden aus der Krume wird eine andere entgegengesetzt: Die Austrocknung der Krume erfolgt viel rascher als die des Bodens unter der Bearbeitungsgrenze. Das Wasser der Niederschläge sickert 100mal rascher durch die Krume als durch den Untergrund. Das Regenwasser staut sich also an der Grenze. Der Wechsel von Schrumpfung und Quellung muß dort Verdichtung bringen, weil bei jeder Quellung ein Teil der Krümel zerfließt und die Poren verschließt.

Langes Stehen von Bodenwasser über der Bearbeitungsgrenze kann vielleicht dazu führen, daß hier andere Arten von Kationen vom Bodenkomplex adsorbiert werden als im tieferen Untergrund. Hierdurch kann nicht nur die Krümelfestigkeit geändert werden, sondern auch die Quellfähigkeit des Bodens. Beides kann auf das Porenvolumen Einfluß haben. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Gerstel, G.-Gelsenkirchen, **Systematische Untersuchungen an Staublungen. IV.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 616, 1941.)

Untersuchung des Eisengehaltes der Lungen von 131 Arbeitern aus Staubbetrieben zeigen, daß sich in jeder Staublunge auch reichlich Eisen findet, das jahrzehntelang nach Aufgabe der Staubarbeit verbleibt. Neben dem eingeatmeten Eisen (exogene Siderose) reichert sich auch Eisen aus den Körperbeständen dort an. Besonders bekannt ist der Eisengehalt des koagulierten Eiweißes, welches die Asbestnädelchen bei der Asbestose umhüllt. Aber auch Kieselsäure reichert in ihrer Umgebung leicht sekundär Eisen an. [Die Armut an Zellen des Bindegewebes der Schwielen wird das erleichtern.] „Die zurückgehaltene Eisenmenge kann nicht als gleichgültige Begleiterscheinung des Staubleidens betrachtet werden. Die Eisenablagerung ist nicht als Schutzstaub anzusehen."

Gerstel erörtert auch die Bedeutung von elektrischen Aufladungen des Staubes. R. E. Lg.

Rouschal, E.-Hannover, **Untersuchungen über die Protoplasmatik und Funktion der Siebröhren.** (Flora **35**, 135, 1941.)

Die Saftbewegung in den Siebröhren der Pflanzen ist fast millionmal schneller als die Bewegung bei der gewöhnlichen Diffusion, d. h. bei der Stoffwanderung durch das Lösemittel hindurch. Die Diffusionstheorie von Sachs (1861) ist also nicht haltbar. Die Entscheidung fällt deshalb zugunsten einer Massenströmung, d. h. einer Bewegung der Stoffe mit dem Lösemittel. „Alle bisher erforschten Fernleitungen im Pflanzen- und Tierkörper (Transpirationsstrom, Blut- und Lymphkreislauf) sind Massenströmungen."

Kolloidchemisch bedeutsam sind die Seitenblicke auf die sogenannte zweidimensionale Diffusion, d. h. die Spreitung von oberflächenaktiven Stoffen an den Grenzflächen zwischen Flüssigkeiten gegen Luft oder zwischen zwei unmischbaren Flüssigkeiten. Diese verläuft außerordentlich viel rascher als die gewöhnliche Diffusion. S. N. Mangham (1917) und T. H. van den Honert (1932) hatten versucht, die Stoffbewegung in den Siebröhren hierdurch zu erklären. Rouschal macht hiergegen das Bedenken geltend, daß nach H. Fischer und W. Schumacher (1937) die rasche Assimilatströmung in den Siebröhren nicht durch Narkotika gehemmt wird, „trotzdem diese sehr oberflächenaktiv sind und daher die Wanderstoffe von den Grenzflächen verdrängen würden". [Außerdem ist diese rasche Ausbreitung wohl nur ein einmaliger Vorgang: Die Triebkraft hört auf, wenn die Grenzflächen besetzt sind. Ref.]

Rouschal, nimmt an, „daß die Stoffe dorthin wandern, wo sie verbraucht werden, also zu den Speicherzellen, wachsenden Trieben, Wurzeln und Früchten." [Nach Ansicht des Referenten ist das bei Massenströmung nur dann möglich, wenn in diesen Organen durch Verdunstung eine größere Menge des mitbeförderten Wassers verschwindet. Bei den Blättern ist diese Voraussetzung erfüllt, wohl kaum aber bei den andern Organen. Wird an diesen kurzen Endstücken des langen Wegs das Miteingreifen von Diffusionen angenommen, so läßt sich die Speicherung leicht erklären.] R. E. Lg.

Wolpers, C.-Berlin, Charité, **Zur Feinstruktur der Erythrozytenmembran.** (Naturwiss. **29**, 416, 1941.)

Die elektronenmikroskopische Untersuchung spricht für den Hämoglobin umhüllenden Ballon und gegen den mit Hämoglobin erfüllten Schwamm. Nach Behandlung mit Lipoidlösemitteln hinterbleibt eine etwa 15 mμ dicke Membran, in welcher runde Lücken sind, in denen wohl vorher die Lipoide saßen. Der Eiweißanteil ist (wie es sich besonders nach einer Streckung zeigt) fädig. Es wird angenommen, daß diese Struktur nicht ein bei der Hämolyse, Fixierung und Trocknung im Hochvakuum durch Zusammenbacken zarterer Teile entstandenes Kunstprodukt ist. Dieses Eiweißgerüst wird die mechanischen Anforderungen erfüllen, während von den Lipoiden im Sinne von Overton und Collander eine Regelung der Permeabilität vermutet wird. Die Deutungen von Bechhold und Frey-Wyssling würden damit eine Stütze finden. R. E. Lg.

Katz, E., und E. C. Wassink-Utrecht, **Infrarote Absorptionsspektren von Chlorophyllpigmenten in lebenden Zellen und in Zuständen außerhalb der Zellen.** (Enzymologia **7**, 97, 1939.)

Es war bekannt, daß die Chlorophyllextrakte in organischen Lösemitteln ein anderes optisches Verhalten zeigen als das Pigment innerhalb der Pflanze, das dort nicht in jener echten Lösung ist, sondern gebunden an (wahrscheinlich eiweißartige) Träger. Auch die Absorption im Infrarot zeigt wesentliche Unterschiede.

Kolloide wässerige Extrakte der Komplexe aus kleinen pflanzlichen Einzellern (Chlorella, auch aus Purpurbakterien) konnten erhalten werden durch Verreiben im Achatmörser mit sehr feinem Karborundpulver. (C. S. French 1938 hatte eine Zertrümmerung der Zelle durch Ultraschall angegeben.) Das optische Verhalten solcher Extrakte entspricht fast dem des Chlorophylls in den Pflanzen. — Der isoelektrische Punkt liegt bei etwa $p_H = 3{,}7$.

In einer zweiten Arbeit (ebenda S. 113) werden Unterschiede in der Infrarot-Absorption verschiedener Stämme von Purpurbakterien darauf zurückgeführt, daß das gleiche Pigment an verschiedene kolloide Träger gebunden ist. R. E. Lg.

Leggenhagen, K.-Bern, **Eine praktische Lösung des Blutersatzes.** (Zbl. Chir. **1940**, 1961.)

Mit Glukose versetztes Serum ist nach dem Eintrocknen wieder löslich. Viertelstündiges Kochen dieser Lösung bewirkt keine Koagulation, wohl aber eine Inaktivierung der Agglutinine und Hämolysine, so daß eine Rücksichtsnahme auf die Blutgruppe unnötig ist. Auch Rinderserum ist hierfür verwendbar. R. E. Lg.

Micheel, F.-Münster i. W., **Antigene und Krebs.** (Angew. Chem. **54**, 293, 1941.)

Zusammenbringen von zwei Voraussetzungen: Nach Kögel benutzt Krebsgewebe aus den angebotenen Aminosäuren auch die rechtsdrehenden zu Synthesen (weil es aufbauende Proteasen hierfür besitzt) und ist deshalb dem Normalgewebe überlegen. Nach Lettré (1937) wird der Antikörper zum Teil aus

rechtsdrehenden Aminosäuren aufgebaut. — Antigenzufuhr scheint demnach die Entstehung entsprechender Proteasen zu veranlassen. Das könnte veranlassen, daß das normale Gewebe in seiner Synthesefähigkeit dem Krebsgewebe gleichwertig wird. Nach Micheel könnte die Einstellung eines solchen Gleichgewichts das Überwuchern des Krebsgewebes aufhalten. Diese Theorie wird zu stützen versucht durch Versuche an Mäusen, bei denen eine Hemmung des Krebswachstums nach mehrmaliger Zufuhr sehr kleiner Mengen von Antigenen (Schlangengift, Hühnereiweiß, Pferdeserumalbumin) eintrat. Versuche mit Gelatine, von der behauptet wurde, daß sie keine Antigenwirkung habe, sollten beweisen, daß die Antigennatur der drei genannten Stoffe Ursache der Wirksamkeit gegen Krebs sei. Da sich jedoch auch hier eine Spur von Hemmung zeigte, wird auf T. Mori (J. Biochemistry **29**, 1, 1939) verwiesen, der den Abbauprodukten der Gelatine eine gewisse Antigenwirkung zuschreibt R. E. Lg.

Bauer, H.-München, Med. Klin., **Der Übergang von Prontosil und einigen anderen Farbstoffen aus der Blutbahn in Pleuraergüsse und in umgekehrter Richtung.** (Z. exper. Med. **108**, 537, 1941.)

Der letztere Weg ist so viel leichter, weil die Verdünnung durch das Strömen des Blutes ein steiles Konzentrationsgefälle erhält, während bei der ersten Wegrichtung eine Anreicherung in der Brusthöhle das Konzentrationsgefälle und damit die Diffusion abschwächt. R. E. Lg.

Chishiro, J.-Kioto, **Veränderung des Wassergehaltes des Blutes bei Blutverlust bzw. bei Infusion kolloider Lösungen.** (Mitt. med. Akad. Kioto **27**, 544, 1939.)

Der durchschnittliche Wassergehalt des Kaninchenblutes ist 76,6 Proz. Der durch Injektion von 15 ccm NaCl-Lösung je kg erzeugte Anstieg geht bald wieder zurück. Entzug von 18 ccm Blut je kg läßt den Wassergehalt für einige Tage um 5—6 Proz. ansteigen. Intravenöse Injektionen von Gummi-NaCl-Lösung wirkt noch stärker in dieser Richtung. Infusion von „25proz. Gummi-NaCl-Lösung" [die 25 Proz. beziehen sich wohl auf den Gummigehalt] brachte eine Verminderung des Wassergehaltes im Blut um 2—3 Proz. Die Versuchstiere gingen nach 6 Stunden ein. R. E. Lg.

Weineck, E., Hyg. Inst. d. Univ. Leipzig, **Über die Protein-Lipoid-Symplexnatur des Hühnerpestvirus.** (Z. Immunitätsforschg **98**, 463, 1940.)

Es muß angenommen werden, daß der Viruskörper aus 2 Komponenten aufgebaut ist, und zwar einem Eiweißanteil, der für eine Immunisierung verantwortlich zu machen ist, und einem Lipoidanteil, der für die Virulenz des Virus in Frage kommt. Durch Adsorption an Kohle (negativ geladen) gelingt es, die immunisierende Komponente auszuschalten, so daß eine Aktivierung der Giftkomponente eintritt. Umgekehrt läßt sich durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd (positiv geladen) die Giftkomponente bei Erhaltung der immunisierenden Komponente ausschalten. Es ist möglich, durch Extraktion mittels Benzol und Chloroform die virulente Komponente zu zerstören. In Verdauungsversuchen war gezeigt worden, daß die Virulenz erhalten bleibt, wenn die Eiweißkomponente verdaut ist. Eine Immunisierung mit dem Extraktionsrückstand, also dem Eiweißanteil, war nicht möglich. Es bleibt offen, ob dies allein auf eine Denaturierung des Eiweißes zurückzuführen ist, oder aber, ob nur in Gegenwart des Lipoidanteils der Eiweißanteil zur Immunkörperbildung anregen kann. H. K.

Weineck, E., Hyg. Inst. d. Universität Leipzig, **Über die Reaktionsfähigkeit des Hühnerpestvirus nach quantitativ abgestufter Absättigung der Erythrozyten.** (Z. Immunitätsforschg **98**, 469, 1940.)

Es wird davon ausgegangen, daß nach der Vorstellung Northrops die Virusvermehrung einen autokatalytischen Vorgang darstellt. Experimentell wird versucht, ob es möglich ist, an Hühnerembryonen einen vorher genau studierten Infektionsablauf durch Farbstoffadsorption zu verschiedenen Zeiten zu beeinflussen. Es gelingt tatsächlich, durch eine der Virusinfektion um 12 bis 15 Stunden vorausgehende Farbstoffinjektion die Infektion nicht in Erscheinung treten zu lassen. Wird die Farbstoffinjektion in geringeren Zeitabständen vor der Virusinfektion vorgenommen, so ergeben sich meßbare und reproduzierbare Verschiebungen im Infektionsablauf. In der Zeitspanne bis zu zirka 4 Stunden nach der Infektion erfolgt lediglich eine Ausbreitung des Virus im Substrat unter Vermittelung der Erythrozyten, während der optimale Anstieg der Virusvermehrung in der Zeit von 4 bis 12 Stunden zu liegen kommt. H. K.

Gönnert, R., Chemotherap. Inst. d. I. G., Werk Wuppertal-Elberfeld, **Die Bronchopneumonie, eine neue Viruskrankheit der Maus.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **147**, 161, 1941.)

Die Fehlermöglichkeiten, die sich beim Vorhandensein latenter Virusinfektionen im Versuchstiermaterial ergeben, rechtfertigen eingehende Untersuchungen über spontane Infektionen, die in einem Tierbestand länger latent bleiben können, um erst bei Aktivierung durch passagenweise Übertragung erkennbar zu werden. Bei der genauen Untersuchung und Schilderung der Viruselementarkörperchen (EK) und der Einschlüsse (ES) ist ein Modellversuch besonders interessant, der vor einer falschen Einschätzung der Beweiskraft von Diploformen der EK-Körperchen für ihre Vermehrung durch Zweiteilung warnt. Zwei Abbildungen zeigen künstliche Virusbilder, auf denen man sowohl Diploformen als auch Viererlagerungen in Y-Form und Reihenlagerungen erkennt, also Bilder, wie sie von den Elementarkörperchen in Viruspräparaten her bekannt sind. Diese Bilder wurden so gewonnen, daß auf Spiegelglasplatten, die mit Wasser bedeckt waren, gleichgroße Schrotkugeln möglichst gleichmäßig verteilt wurden. Das Auftreten von Diploformen, was in diesen Abbildungen besonders häufig ist, ergibt sich also zwangsläufig aus dem Vorhandensein einer gewissen Anzahl von Teilchen auf einer bestimmten Fläche. (Vielleicht spielen aber auch Oberflächenkräfte eine Rolle, die bei den einmal unter Wasser zusammengestossenen Kugeln ein gewisses Haften bedingen.) H. K.

Leusden, Pels, und W. Tölle, Hyg. Inst. d. Univ. Kiel, **Wachstumsförderung der Anaerobier durch Gelatine.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **147**, 273, 1941.)

Es wird gezeigt, daß mit großem Vorteil Gelatine (10 Proz.) als wachstumsverbessernder Faktor bei der Züchtung von Anaerobiern verwendet werden kann. Da keinerlei Säure- oder Alkalibildung aus der Gelatine erfolgt, läßt sie sich gut als Zusatz zu flüssigen Differenzialnährmedien zum Nachweis der Kohlehydratspaltung verwenden. Es ist dies deshalb wertvoll, weil

bei anspruchsvolleren Anaerobiern in Nährbouillon mit dem zu untersuchenden Kohlehydrat allein häufig das Wachstum nur sehr schwach ist, so daß eine Differenzierung erschwert oder unmöglich gemacht wird. Die Feststellung der Säuerung und damit des Kohlehydratabbaues erfolgt durch nachträglichen Zusatz steriler Lackmuslösung. H. K.

Köhler, E., Dienststelle für Virusforschg d. Biol. Reichsanst., **Desinfektionsversuche an Rohsäften des Tabakmosaik- und des Kartoffel-X-Virus.** (Zbl. Bakter. II. **103**, 325, 1941.)

Es zeigt sich, daß gegen das Virus der Tabakmosaikkrankheit und das Kartoffel-X-Virus in Rohsäften befallener Pflanzen sowohl 1 proz. Natronlauge als auch 1 proz. Kalilauge eine hervorragende desinfizierende Wirkung besitzen. Es tritt eine fast momentane Zerstörung des Virus selbst in hochkonzentrierten Rohsäften ein. Der schädigende Einfluß auf das Pflanzengewebe ist gering. Trypaflavin, Eosin und Erythrosin haben dagegen keine nennenswerte desinfizierende Wirkung gegenüber dem Virus, schädigen dagegen andererseits die behandelten Pflanzenteile sehr stark. H. K.

Neumann, Franz-Cappel bei Marburg a. d. Lahn, **Untersuchungen zur Erforschung der Kernverhältnisse bei den Bakterien.** (Zbl. Bakter. II. Abt. **103**, 385, 1941.)

Es gelingt bei richtiger Anwendung der Feulgen'schen Nuklealfärbung, wobei insbesondere eine gute Fixierung von ausschlaggebender Bedeutung ist, bei den Bakterien das Chromatin lokalisiert zum Nachweis zu bringen. Die Substanz des Bakterienchromatins verhält sich chemisch ebenso wie die Substanz der echten Zellkerne. Das Vorkommen der Kernsubstanz in diffuser Verteilung muß als Kunstprodukt angesehen werden. Beim Vergleich von Feulgen-Präparaten mit Giemsa-Präparaten ergibt sich, daß die rot gefärbte Substanz der Feulgen-Präparate identisch ist mit dem rot gefärbten Chromatin der Giemsa-Präparate. Es läßt sich feststellen, daß das Chromatin in jungen Kulturen von Bakt. proteus, pyocyaneum, coli, Bac. mycoides, anthracis und Azotobacter chroococcum sich in jeder Zelle in kernähnlicher Form nachweisen läßt, und daß es sich durch Teilung vermehrt; im Teilungsstadium lassen sich häufig deutliche Spindelformen nachweisen. H. K.

Lange, E.-Erlangen, **Zur physikalischen Chemie der Muskelkontraktion.** (Sitz.-Ber. physik.-med. Soz. Erlangen **71**, 257, 1939.)

Mit H. H. Weber (Verh. Ges. Dtsch. Naturforsch. Ärzte **1939**, 105) wird das Problem der Muskelkontraktion auf ein Problem einer Molekülkontraktion zurückgeführt. Das etwa $1 \times 50\ m\mu$ große Myosinmolekül geht aus der gestreckteren Form in eine stärkere Faltung über. Bezüglich der stofflichen Ursache bestehen nur Vermutungen. Wären es H-Ionen, die sich aus dem wässerigen Sarkoplasma an der Oberfläche des Myosinmoleküls anlagern, so könnte man das dank der großen Oberfläche mit gleichem Recht als eine Art Neutralisation, Dissoziationsrückgang, Entionisierung, Dehydratation, Löslichkeitsverminderung wie auch als Adsorption an einer Phasengrenzfläche bezeichnen. Wie bei dem Hg-Flüssigkeitsmodell von J. Bernstein (1901) kann das auch an der Oberfläche des Myosinmoleküls die Zwischenflächenspannung ändern. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß es dabei zu einer Energieentwicklung von 5 bis 15 kg je qcm Muskel kommen kann. Beobachtet wurden 10 kg.

[K. H. Meyer nahm an, beim isoelektrischen Punkt krümme sich das Molekül infolge der gegenseitigen Anziehung seiner entgegengesetzt geladenen Enden. Diese Deutung hatte G. Böhm abgelehnt, weil er fand, daß Myosin auch beim isoelektrischen Punkt seine Strömungsdoppelbrechung beibehalte. Böhm beachtete damals nicht, daß ein gefaltetes Fadenmolekül unter der scheerenden Beanspruchung während der Untersuchung wieder gestreckt werden könne. Dieser Einwand gegen die Theorie von K. H. Meyer muß jetzt fallen gelassen werden. Ref.] R. E. Lg.

Fischer, H.-Zürich, **Der Austritt des Kaliums aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit des Konservenblutes.** (Schweiz. med. Wschr. **71**, 173, 1941.)

Der nach einer gewissen Lagerzeit eintretenden Hämolyse geht ein Durchlässigerwerden der Erythrozytenmembran für K vorher. Das Plasma wird durch diesen K-Übertritt toxisch. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Raduschkewitsch, L. W., und O. K. Tschugunova, **Über den Einfluß von Dämpfen einiger organischer Substanzen auf die Geschwindigkeit der Koagulation von Aerosolen.** (J. physic. Chem. USSR. **12**, 34, 1938.)

Ultramikroskopische Beobachtungen zeigen, daß die Koagualtion des aus HCl- und NH_4OH-Dämpfen entstehenden Salmiaks durch Phenoldämpfe verzögert wird. Methyl- und Äthylalkohol- sowie Oleinsäuredämpfe haben diese Wirkung nicht. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Milligan, W. O., und A. B. Focke-Houston, USA., **Die Kristallform von Aluminiumschwarz.** (J. physic. Chem. **45**, 107, 1941.)

Der rußähnliche Stoff entsteht bei elektrischer Verdampfung eines Al-Drahtes in unvollkommenem Vakuum. Bei den Scherrer-Aufnahmen zeigt sich die Struktur des Al-Feilichts, jedoch mit sehr feinen Primärteilchen. R. E. Lg.

Schikorr, G.-Dahlem, **Das Verhalten von Zink gegen Natriumchloridlösung und gegen Meerwasser unter atmosphärischen Bedingungen.** (Z. Metallkunde **32**, 314, 1940.)

Es ist falsch, die Beständigkeit des Zn gegenüber Meerwasser mit NaCl-Lösungen vorzunehmen. Denn es bleibt dann die Schutzschicht aus, welche von den Mg-Salzen des Meerwassers gebildet wird. Für Fe spielen die Mg-Salze eine viel geringere Rolle. [Den Wassertechnikern ist jedoch bekannt, daß die Anwesenheit von MgO nach dem Verfahren von Schilling die Schutzschicht auf Eisen gegen aggressive CO_2 sehr verbessert. Ref.] R. E. Lg.

Schikorr, G.-Berlin-Dahlem, **Das Verhalten von Zink gegen Natriumchloridlösung und gegen Meerwasser unter atmosphärischen Bedingungen.** (Z. Metallk. **32**, 314, 1940.)

Der Angriff von reiner NaCl-Lösung auf Zn ist viel größer als die des Meerwassers, weil die Mg-Salze des letzteren eine Schutzschicht bilden. Bei Fe ist der Unterschied viel geringer. R. E. Lg.

Schikorr, G.-Dahlem, **Die Bedeutung der Schutzschichtbildung für die Korrosion des Bleis.** (Korrosion Metallsch. **16**, 181, 1940.)

Al, Mg, Cu, Sn bilden in O_2-haltigem Wasser geschlossene Schutzschichten. Das 2-wertige Hydroxyd des Fe deckt schlecht, das 3-wertige gut. Die Minderwertigkeit der Hydroxydschicht auf Pb ist durch ihre ziemlich große Wasserlöslichkeit bedingt.

Seit O. Bauer (1916) waren 2 Korrosionsarten des Pb in destilliertem Wasser bekannt. I. Bildung einer Schutzschicht von basischem Karbonat auf dem Pb. II. Aufsteigen von Hydroxyd an die Wasseroberfläche, wo die zutretende CO_2 abgefangen wird. Das Pb-Stück bleibt hier ohne Schutzschicht. [Exogene Bildung.] Die neuen Versuche zeigen, daß I sich bildet, wenn die Wasserfläche wesentlich größer als das Pb-Stück ist.

Die Korrosion von Pb durch destilliertes Wasser wird durch einen Gehalt des Wassers an Chlorid oder Sulfat erniedrigt, wenn CO_2 fehlt, dagegen erhöht bei CO_2-Anwesenheit. — In fließendem mittelhartem Leitungswasser korrodiert Pb nach einem Jahr sehr langsam: 0,0002 mm im Jahr.

[E. J. Kohlmeyer, Chemiker-Ztg. **1912**, 933, fand bei einem Bleirohr, das 24 Jahre im Boden gelegen hatte, 4 mm tiefe Korrosion. Es wechselten 24 rote und 23 gelbe konzentrische Ringe ab, also ein verschiedener Einfluß von Sommer und Winter. Ref.]

R. E. Lg.

Müller, W. J.-Wien, **Rosten und Korrosionspassivität des Eisens.** (Korros. Metallsch. **16**, Nr. 11, 1940.)

Es gab eine Zeit, da Passivität kaum etwas anderes besagte wie Rostverhütung. E. Heyn (1908) lehnte den Ausdruck deshalb ab. W. J. Müller versucht seit 1902, ihm einen Sinn zu geben. Die von ihm gestützte Annahme, daß die Verhinderung des Angriffs des Eisens durch ein Lösemittel bedingt sei durch eine oxydische Deckschicht, geht auf einen Brief von Faraday zurück, in dem er Schönbein's Annahme einer Veredelung des Eisens ablehnte. [Es wird noch zu wenig betont, daß sich Rost und passivierende Schicht chemisch kaum unterscheiden und daß man die in letzterer vorliegende „Veredelung des Rostes" in anderem, z. B. in der Struktur, ähnlich wie bei der Edelpatina zu suchen hat. Ref.]

In der an der Luft entstehenden 0,1 bis 1 μ dicken Oxydschicht weist W. J. Müller Poren nach, unter denen das Eisen frei liegt. Auf 1 qcm kommen 10^{-3} qcm unbedeckter Raum. Das bei der Einwirkung vieler wässeriger Lösungen festgestellte Durchsichtigwerden dieser Schicht (Tronstadt) hat Müller durch eine Aufquellung zu deuten versucht. Evans hat auf die Unterspülungen von Ecken und Kanten aus hingewiesen, wodurch es zu einem „Niederbruch der natürlichen Oxydhaut" kommt. Müller hat diesen kinematographisch verfolgt.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf das Eisen wird zerlegt in a) die Überführung in $Fe^{\cdot\cdot}$ und b) Oxydation des entstandenen Ferrohydroxyds. [Die Feststellung von Heyn, daß letztere erst bei einem p_H über 5 erfolgt, „wenn sich das entstandene Ferrohydroxyd fest ausscheiden kann", darf nicht dazu verlocken, hier den Dispersitätsgrad als maßgebend anzunehmen. Vielmehr hemmt niederes p_H die Oxydation.]

Lokalströme spielen in dieser Theorie die Hauptrolle. Aber nur nebenbei werden die oft ungeheuren Wirkungen von Verunreinigungen, z. B. die des Graphits (Palmaer) erwähnt. Gemeint sind vielmehr der durch kathodische Depolarisation des Sauerstoffs bewirkte Lokalstrom (Grenzstrom), der im Sinne von Nernst das Wesen eines Diffusionsstromes hat. Die Ablehnung der landläufigen Auffassung erfolgt deshalb, weil die Berührung des Eisens mit einer gleich großen Kupferplatte bei Abwesenheit von Sauerstoff das Rosten nicht beschleunigt. Deshalb sei hier der Spannungsunterschied bedeutungslos. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wurde durch das Kupfer die Oberfläche für die Depolarisation des Sauerstoffs verdoppelt und darunter leidet das unedlere Eisen.

E. R. Lg.

Pusch, R.-Huckingen, **Neuere Ätzmittel für Eisen und Stahl.** (Arch. Eisenhüttenw. **14**, 15, 1941.)

Unter den sehr vielen Angaben sind die folgenden kolloidchemisch bedeutsam: Das Kontaktverfahren von Baumann zum Nachweis von Schwefel ist weiter ausgebildet worden. Bei Verwendung von transparentem Bromsilberpapier wird die Reproduktion erleichtert. Ein mit Kadmiumazetat getränktes Gelatinepapier hat den Vorteil, nur auf Schwefel, nicht auf Phosphor anzusprechen. Eine ganze Reihe anderer Reagenzien ist in gelatinierte Papiere gebracht worden, um örtliche Farbreaktionen mit anderen Elementen zu erhalten. — Auch die Ätzung des Schliffs unter einer Gelatine- oder Nitrozelluloseschicht mit gleichzeitiger oder nachfolgender Farbreaktion ist zum örtlichen Nachweis mancher im Eisen vorkommender Stoffe benutzt worden. R. E. Lg.

Merchant, U. E.-Cincinnati, Milling Mach. Co., **Der Mechanismus der statischen Reibung.** (J. appl. Physics **11**, 230, 1940.)

Wird das Metallager bis zum Glühen erhitzt, so steigt der Reibungskoeffizient erheblich höher als beim kalten Metall. Nach dem Abkühlen bleibt er so hoch. Liegt die Scheerebene parallel zur Metalloberfläche, so ist es gleichgültig, ob letztere ihre natürliche Rauhigkeit hatte oder poliert war.

R. E. Lg.

Wolf, H., und H. Tuxhorn-Grevenbroich, **Silikofluorid als inhibitorisch wirksamer Zusatz zu Aluminium angreifenden Lösungen.** (Aluminium **1940**, Nr. 4.)

Im Gegensatz zu organischen Kolloiden, wie Pflanzenleim, Knochenleim, Gummiarabikum, Agar, Stärke, hatten bisher echt gelöste Stoffe nur in erheblich höherer Konzentration den Angriff des Al durch Na_2CO_3 gehemmt. Das teilweise kolloid gelöste Wasserglas hatte allein auch in Konzentrationen von 0,5 bis 1 Proz. eine Wirkung. Nun erweist sich Silikofluorid noch etwas wirksamer. Es wird für möglich gehalten, daß die aus dem Silikofluorid erst bei der Reaktion freiwerdende SiO_2 auch in saurer Lösung inhibitorisch wirksam sein kann. R. E. Lg.

Wolf, H.-Grevenbroich, **Transparente Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen auf chemischem Wege.** (Metallwirtsch. **19**, H. 50, 1940.)

Neben der anodischen Oxydation (Eloxal) haben 3 rein chemische Tauchverfahren der Ver. Aluminiumwerke Eingang in die Praxis gefunden. Bei MBV schafft eine Lösung von Soda und Natriumchromat eine recht widerständige Schicht, bei deren feldgrauer Färbung man nur die Transparenz vermißt. Die beiden verbesserten (patentierten) Verfahren schaffen diese und erhöhen außerdem die Widerstandsfähigkeit. EW benutzt einen Zusatz von Wasserglas, LW einen solchen von Natriumfluorid oder sekundärem Natriumphosphat.

Das Grundverfahren beruht darauf, daß die angreifende Soda Natriumaluminat bildet, das zum Teil dissoziiert. Der entstehende H reduziert das Chromat zu Chromhydroxyd, das sich in die $Al(OH)_3$-Schicht einbaut. Bei den Verbesserungen kommen noch andere Kolloide hinzu.

Die Mikroporosität ermöglicht eine nachträgliche Imprägnierung mit Lacken usw. [Vgl. auch das Sammelreferat darüber in Aluminium **1940**, Nr. 8.] R. E. Lg.

Zahn, H., und J. Kramer, **Über amorphe Metallmodifikationen.** (Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **21**, 20, 1940.)

Die 1933 ausgesprochene Vermutung, daß Metalle in den amorphen Zustand (ohne Gitter und ohne freie Elektronen) gebracht werden können, wird hier auf alle Metalle erweitert. Der einfachste Weg dazu ist die Kondensation von elektrisch neutralen Metalldampfatomen auf einer gekühlten Fläche, wobei keine merkliche kinetische Energie mitgebracht werden darf. Der Zusammenhalt erfolgt durch van der Waals'sche Kräfte. Die Temperaturen, bei denen elektrische Leitfähigkeit, also Übergang der amorphen in die kristalline Modifikation eintritt, sind bei Pt + 237° C, Fe + 167°C, Sn — 93° C, Hg — 113° C, Al — 133° C. R. E. Lg.

Herrmann, W.-Berlin-Siemensstadt, **Zum Mechanismus der Oxydschichtbildung auf Aluminiumanoden von Elektrolytkondensatoren.** (Wiss. Veröff. Siemens-Werke Werkstoff-Sonderh. **1940**, 188.)

Schon bei der Luftoxydation des Al entstehen verwickeltere Strukturen. Nur ein Teil des Al_2O_3 ist dielektrisch dicht. Eine andere Schicht, die wahrscheinlich darüber liegt, ist porös oder quellbar. Daß Hydroxyde vorkommen, ist sehr unwahrscheinlich.

In wirklichen Spinellen, deren Gitter auch das γ-Al_2O_3 besitzt, befinden sich neben Oxyden 3-wertiger Metalle auch solche zweiwertiger, wodurch eine dichte Packung möglich wird. Beim γ-Al_2O_3 muß diese lockerer sein. Das ist bedeutsam für die Deutung der Entstehung der Luftoxydschicht. Früher glaubte man, daß Sauerstoff einfach hindurchwandere und an der Grenze gegen das Al die Weiterbildung von Al_2O_3 stattfinde. Nach dem Nachweis der Leerstellen im γ-Al_2O_3 ist es wahrscheinlicher, daß Al-Ionen (und mit ihnen Elektronen) von innen nach außen diffundieren, und daß die Neubildung an der Grenze Al_2O_3 zur Luft erfolge.

Auch bei der anodischen Oxydation sind poröse und dichte Schichten zu unterscheiden. Hier erfolgt die Neubildung der Al_2O_3 durch Wanderung von Al-Ionen an der Grenze gegen den Elektrolyten. Borsäure, die nur geringeres Lösevermögen für Al_2O_3 hat, neigt mehr zur Bildung einer dichten Schicht, H_2SO_4 und Oxalsäure mit ihrem hohen Lösevermögen erzeugt porösere Schichten. R. E. Lg.

Herrmann, W., und W. Prang-Berlin, Siemensstadt, **Untersuchung über den Einfluß von Halogenen in Elektrolyten auf die elektrolytische Ventilwirkung von Aluminium.** (Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderh. **1940**, 262.)

Bei der Verwendung von Säuren, welche das Al_2O_3 nur schwach lösen, bildet sich bei der anodischen Oxydation des Al die zur Ventilwirkung notwendige Schicht besser aus. Sehr schädlich kann die Gegenwart von Halogensalzen wirken. Es bildet sich an der Anode z. B. elementares Cl, das tiefe Poren schafft. Zugabe von Anilin oder Azetanilid, welche das Cl abfangen, verhindert diese Porenbildung. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schurecht, H. G., und H. J. Sephton, **Die Verwendung von metallischem Aluminium in der keramischen Industrie.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 277, 1941.)

Feuerfeste Steine werden überzogen mit einer Mischung von 90 v. H. Aluminiumpulver und 10 v. H. Ton. Zwischen 800 und 950° C findet eine aluminothermische Reaktion statt. Die Schicht wird sehr dicht infolge der Volumzunahme beim Übergang des Al in Al_2O_3. R. E. Lg.

d) Photographie.

Borin, A. W., **Die Bildung von Kalkschleiern und ihre Beseitigung.** (Kinophotochem. Ind. **5**, 87, 1939.)

Örtliche Entwicklungshemmung photographischer Schichten, weil sich an deren Oberfläche aus den in der Schicht vorhandenen Ca-Salzen und dem Karbonat des Entwicklers eine Membran von $CaCO_3$ bildet. — Hier ist die Rede von gewaschenen Emulsionen. Die Gefahr der Membranbildung nimmt zu mit steigender Härte des Waschwassers und steigendem p_H der Emulsion. Die verschiedenen Gelatinen binden Ca verschieden stark. Bei Ammoniak-Emulsionen wird empfohlen, vor dem Waschen durch Säurezusatz ein p_H 6,5 bis 5 herzustellen. Allerdings leidet dadurch etwas die Empfindlichkeit.

[Die Verhältnisse sind verhältnismäßig einfach bei ungewaschenen Emulsionen, die mit $CaCl_2$ angesetzt sind. Bei gewaschenen sind sie verwickelter. Denn die Bildung der oberflächlichen $CaCO_3$-Membran setzt eine Wanderungsmöglichkeit des Ca in der Emulsionsschicht voraus. Die aber sollte gerade durch höheres p_H vermindert werden. Liegen bei Gegenwart von Gelatine Übersättigungserscheinungen jener Art vor, wie sie Klement kürzlich beim Hydroxylapaptit beobachtet hat? Ref.] R. E. Lg.

De Langhe, J. E.-Antwerpen, Oude God, **Eine eigentümliche Erscheinung bei der Reifung einer photographischen Emulsion.** (Natuurw. Tijdschr. **22**, 104, 1940.)

Bei der ersten Wärmebehandlung findet hauptsächlich Kornvergrößerung durch Ostwald-Reifung statt, bei der zweiten Wärmebehandlung nach dem Waschen wird die Anlagerung von Ag- oder Ag_2S-Keimen angenommen. Aber dieses kann nicht die einzige Änderung sein, da Empfindlichkeit und Kraft bis zu einem Maximum ansteigen, um dann wieder zu fallen. Was den Rückgang bedingt, soll ein Ausheilen von Gitterstörungen des AgBr-Korns sein, die an sich, ebenso wie jene Keime, zur Entwickelbarkeit beitragen. [Es fehlt eine Angabe, weshalb der Schleier mit der Reifungsdauer ständig ansteigt.] R. E. Lg.

e) Färberei.

Birchard, W. H., **Benutzung von Farbstoffen im Holländer.** (Paper Ind. **22**, 362, 1940.)

Die beim Zusammenbringen eines sauren und eines basischen kolloiden Farbstoffes zu erwartende Flockung bleibt [wegen der Schutzkolloidwirkung des Leims] aus, wenn man den einen Farbstoff vor der Zugabe des zweiten mit der Papiermasse gut vermischt hatte.

Gewisse basische Kolloidfarbstoffe können die Festigkeit erhöhen. Ist diese Wirkung übertrieben stark, so kann es zu einer Verstopfung der Poren

kommen, was auf den heißen Trockenzylindern zur Blasenbildung führen kann, weil der Wasserdampf zu langsam entweicht. — Ein Versuch, mit Leukobasen die günstige Wirkung zu erzielen, mußte deshalb aufgegeben werden, weil die verwendeten Leukobasen mit dem im Papierbrei vorhandenen Lignin unter Farbstoffbildung reagierten. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Roelig, H.-Leverkusen, **Buna als Werkstoff im Maschinenbau.** (Chem. Fabrik **14**, 91, 1941.)

Die Bunasorten übertreffen sehr oft — jede in ihrer Art — Naturkautschuk in gewissen chemischen und physikalischen Eigenchaften, z. B. Alterungsbeständigkeit, Ölfestigkeit, Elastizität bei erhöhter Temperatur, geringe Gasdurchlässigkeit. Als Reifenbaustoff ist Buna S dem Naturkautschuk bezgl. Abriebfestigkeit (Lebensdauer) bis zu 30 Proz. überlegen. Buna eignet sich als elastisches Maschinenelement zum Dämpfen oder Puffern von Schwingungen, zur Herstellung von Kuppelungen u. dgl. Treibriemen und Benzinschläuche lassen sich aus Mischungen, die elektrisch halbleitend sind, Kabelisolierungen dagegen aus gut isolierenden herstellen, die zugleich öl- und abriebfest sind. Auch Hartgummi auf Buna-Grundlage ist mit Erfolg hergestellt und angewandt worden. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Shipp, J. H., **Oberflächenwirksame Chemikalien, ihr Verhalten und ihre praktische Anwendung.** (Papier-Fabrikant **39**, 64, 1941.)

In der Papierindustrie werden Benetzungsmittel benutzt zum Durchfeuchten neuer Filze, zur Erhöhung des Aufsaugevermögens von Löschpapier, zur Breibreitung aus Zellstoff, Füllstoffen und Farben.

Die Karboxylgruppe, d. h. der hydrophile Anteil der Seifen, ist bei den Duponolen durch die Sulfatgruppe ersetzt. Diese Sulfate langkettiger Alkohole werden im Gegensatz zu den Seifen durch Säuren in der Kälte nicht gefällt. Sie behalten dabei ihr Reinigungsvermögen. Auch die Alkylsulfonate verhalten sich ähnlich. — Bei Benutzung basischer Farbstoffe empfehlen sich kationische Benetzungsmittel, bei sauren Farbstoffen die anionischen. R. E. Lg.

Jenckel, E., und K. Culemeyer-Aachen, **Physikalisch-chemische Grundlagen der Papierleimung.** (Papier-Fabrikant **39**, 166, 1941.)

Bei ungeleimtem oder ungenügend geleimtem Papier ist der Randwinkel der aufgesetzten Tinte kleiner als 90°. Der Strich läuft aus. Ein Randwinkel von etwa 90° ist der günstigste. Ein Perlen, wie es beim Randwinkel über 90° eintritt, ist bei der gewöhnlichen Kolophoniumleimung nicht zu befürchten. Es kann aber bei den als Ersatz benutzten Kunststoffen auftreten. — Als Modell hierfür werden Glaskapillaren gezeigt, deren Wand mit verschieden dicken Lagen von Kolophonium oder Polystyrol (aus Lösung in Xylol) bedeckt sind, und in denen je nach dem Benetzungsgrad Wasser hochsteigt oder tiefer steht wie der äußere Wasserspiegel. Es wird vermerkt, daß die Einzelwerte ziemlich stark streuen und daß die Steighöhen sich auch mit der Dauer des Versuchs verändern. R. E. Lg.

Götze, K., und A. Reiff-Krefeld, **Über die Reaktion Zellulose-Formaldehyd. I.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 129, 1941.)

Das Bestreben, die Quellfähigkeit der regenerierten Zellulose zu vermindern, ist fast so alt wie die künstlichen Fasern selbst. Man hat immer wieder versucht, das Verfahren von Eschalier (1906) mit Formaldehyd und Säure in eine praktisch brauchbare Form überzuführen. Aber die Schwierigkeiten scheinen erst in letzter Zeit überwunden zu werden.

Samec (Kolloid-Beih. **14**, 209, 1921) hatte festgestellt, daß Formaldehyd mit Stärke eine Verbindung eingeht. Mit Zellulose konnte er die Reaktion nur dann nachweisen, wenn sie vollkommen dispergiert dem Formaldehyd dargeboten wurde.

Die vorliegende Untersuchung deckt einen verwickelten Verlauf der Umsetzung auf: Die als Katalysator angewandte Säure setzt an sich schon die Quellfähigkeit herab. Bei säurespaltenden Salzen kommt die Adsorption der Kationen mit gleicher Wirkung hinzu. Auch die zur Einleitung der Reaktion angewandte Temperaturerhöhung vermindert die Quellung. — Es ist möglich, daß durch Voriges eine Dehydratisierung der Hydratzellulose herbeigeführt wird. Die Annahme, daß eine Anzahl von Hydroxylgruppen benachbarter Zelluloseketten in nur nebenvalenzmäßige Verbindung tritt, würde allerdings die Beständigkeit des Effektes nicht genügend erklären. Deshalb kann die Betätigung von Hauptvalenzen nicht mehr ganz abgelehnt werden. — Eine andere Deutung wäre die, daß niedrigmolekulare Abbauprodukte der Zellulose bei der beim Trocknen eintretenden Konzentrierung durch die Säure zu größeren Molekülen kondensiert würden.

Zusätzlich muß aber noch eine Bildung von Polyoxymethylenkörpern in der Faser angenommen werden und Entstehung von Verbindungen zwischen der Zellulose oder ihren Abbaustoffen und dem Formaldehyd. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Rapp, A., und K. Kadner-Chemnitz, **Können Leinölschlichten auch mit synthetischen Waschmitteln entfernt werden?** (Melliands Textilber. **22**, 376, 1941.)

Azetat- und Viskosegewebe, deren Leinölschlichtung durch Altern teilweise verharzt war, wurde benutzt, weil hierbei die Entfernung schwieriger ist. Die zur Verdeutlichung der Wirkung erfolgende Anfärbung geschah mit einer besonders gut dispergierten Sudanlösung.

Die Entschlichtung ist mit etwas größeren Mengen von Fettalkoholsulfonaten möglich, wenn man etwas Alkali zugibt. Wie bei den Seifen wird auch hier die Wirkung durch Zugabe eines Oxydationsmittels gefördert. R. E. Lg.

Wefelscheid, H.-Göttingen, **Neue Untersuchungsverfahren für konsistente Fette.** (Öl und Kohle **37**, 236, 1941.)

Es wird ein neuer, von dem Verf. entwickelter Konsistenzmesser für die Untersuchung von Fetten beschrieben. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem Behälter mit Siebboden. Ein plötzlich unter dem Behälter erzeugtes Vakuum bewirkt, daß eine bestimmte Menge Fett durch den Siebboden gesaugt wird. Aus dem Druckabfall läßt sich dann die Konsistenz des Fettes ermitteln.

Ferner wird eine Apparatur ähnlicher Bauart beschrieben, mit Hilfe deren sich das Ölabscheiden beim Dauererwärmen bestimmen läßt. Das Fett wird 50 Stunden auf 80° erwärmt und die durchgetropfte Ölmenge gemessen. Schließlich werden noch Apparaturen zur Bestimmung der Gelbildung und des Wassergehaltes (Xylolmethode) in Fetten beschrieben. W. G. Be.

Erdheim, E., und L. A. Steiner, **Über den Einfluß der Bleichkraft der Bleicherden auf die Viskosität gebleichter Mineralöle.** (Allg. Öl- und Fett-Ztg. **38**, 25, 1941.)

Es konnte festgestellt werden, daß Bleicherden die Viskosität von Schmierölen nur wenig verändern. Es kann angenommen werden, daß die verschiedenen Bleicherden; Teere und teerartige viskose Stoffe gleichartig, nicht viskose, aber gefärbte Stoffe jedoch in verschiedenem Ausmaß adsorbieren. Ebenso ist die Adsorption gebleichter Ölanteile verschieden, wodurch sich die verschieden großen Raffinationsverluste erklären lassen. W. G. Be.

Kaufmann, H. P., und P. Kirsch, **Über einfache Verfahren zur Erkennung des Raffinationsgrades von Fetten I: Oberflächenspannung und „Ringprobe".** (Fette und Seifen **47**, 191, 1940.)

Verf. beschreiben ein einfaches mechanisches Prüfverfahren zur Untersuchung von flüssigen Fetten auf ihren Raffinationsgrad mit Hilfe der Ringprobe. Im Rahmen der laufenden Untersuchungen des einen der Verf. (Kaufmann) mit Hilfe physikalischer Methoden eine schnelle Entscheidung über den Raffinationsgrad von Fetten treffen zu können, erschien zunächst die Messung der Oberflächenspannung erfolgversprechend. Es wurde daher die Oberflächenspannung einer großen Anzahl pflanzlicher und tierischer, flüssiger und fester Fette nach verschiedenen Methoden gemessen, dabei zeigte sich jedoch, daß die Unterschiede der Oberflächenspannung von rohen und raffinierten Ölen nicht genügend groß sind, um daraus den Raffinationsgrad mit Sicherheit beurteilen zu können. Es wurde weiterhin der Einfluß der Härtung, des Blasens und Standölkochens untersucht, dabei zeigte sich, daß selbst chemische Veränderungen der Öle die Oberflächenspannung nicht wesentlich beeinflussen.

Nach der neuen Methode, die eine Entscheidung über die Frage gestattet, ob ein Fett raffiniert ist oder nicht, bestimmt man die Menge des an einem Platinring adsorbierten oder festgehaltenen Fettes, wenn der Ring aus dem Fett herausgezogen ist. Die Versuche, die reproduzierbar waren, zeigen, daß die Methode anscheinend für alle Fette pflanzlichen Ursprungs, mit Ausnahme des Olivenöls und des Palmöls, anwendbar ist.

Methode: Ein auf der analytischen Waage gewogener Platinring wird mit einer Pinzette sorgfältig senkrecht in das zu untersuchende Öl eingetaucht, bis die obere Seite des Meßringes rundherum gerade vom Öl benetzt wird, dabei ist darauf zu achten, daß der Ring überall gleich tief eintaucht. Nach einigen Sekunden wird der Ring langsam herausgezogen und nun mit dem anhaftenden Öl gewogen. Der Mittelwert aus den Gewichten des adsorbierten Öles von 3 bis 5 Proben in mg wird als „Ringwert" bezeichnet. Die Stärke des Platinringes betrug 0,3 mm, der Durchmesser 16 mm, die Untersuchungstemperatur betrug 20° C. W. G. Be.

Kaufmann, H. P., **Die Arbeiten der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe im Jahre 1938/39, I. Mitteilung: Fettbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen und Schroten.** (Fette und Seifen **48**, 114, 1941.)

Bericht über die französischen, italienischen und deutschen Analysenvorschriften zur Fettbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen und Schroten und Wiedergabe der Beurteilung der Methoden sowie einiger Abänderungsvorschläge durch die Vertreter der Internationalen Kommission. Die deutschen Vorschriften erwiesen sich als die geeignetsten. W. G. Be.

Walter, E.-Berlin, **Die fettlosen Waschmittel, ihre Untersuchung und Beurteilung.** (Fette und Seifen **48**, 136, 1941.)

Die Entwicklung der fettlosen Waschmittel hat in der letzten Zeit gute Fortschritte gemacht; wenn auch die fettfreien Waschmittel noch nicht in der Lage sind, die Seife vollkommen zu ersetzen. Die Reichsstelle für industrielle Fettversorgung gibt nur dann die Genehmigung, daß ein fettfreies Waschmittel auf den Markt gebracht werden darf, wenn es unter Angabe seiner genauen Zusammensetzung angemeldet wurde und wissenschaftliche Unterlagen über seine reinigende und faserschonende Wirkung vorgelegt werden können. Es wird dabei mit der Wirkung eines normalen 20proz. Einheitsseifenpulvers verglichen, wobei Serienversuche in hartem Wasser mit 12—15 Härtegraden zugrunde zu legen sind. Es sind in praktischen Wäscherei-Betrieben 50 Waschversuche unter Einsatz amtlicher Probestreifen von Reinleinen, Zellwollmischgewebe und 100proz. Zellwolle durchzuführen; wie üblich wird dabei neben dem Reinigungseffekt der Aschengehalt und der Festigkeitsverlust ermittelt. W. G. Be.

m) Nahrungsmittelchemie.

Neugebauer, H.-Leipzig (Homöopathische Central-Officin Dr. Willmar Schwabe), **Die Verarbeitung von Frischpflanzen in der pharmazeutischen Industrie.** (Chem.-Ztg. **65**, 101, 1941.)

Eine rasche Verarbeitung unter Schonung der Wirkstoffe und unter steter Kontrolle der Eigenschaften der Präparate ist wesentlich. Die Eigenkultur der Pflanzen erleichtert solche Arbeiten sehr. Die Verarbeitungsmethoden fallen unter 3 Hauptgruppen: die gesamten Frischpflanzenteile werden unter Zusatz von Stabilisatoren zerkleinert und getrocknet; der Preßsaft wird mit Milchzucker verrieben; Extrakte werden bereitet. Pr.

Schmorl, K., **Eiweißausbildung im Getreidekorn und ihre Bedeutung für die Müllerei.** (Mühle **78**, 406, 1941.)

Für die Backfähigkeit ist besonders wichtig der als Feuchtkleber bezeichnete, der bei Gegenwart von Wasser zu einer mehr oder minder elastischen Masse verquillt. Dieser Anteil sollte nicht unter 18 Proz. sinken. Neben der Menge ist auch die Art des Klebers bedeutsam. K-Düngung scheint für die Ausbildung der erwünschten starken Quellbarkeit günstig zu sein. — Nitratstickstoff ist dem Stallmist vorzuziehen. Denn letzterer gibt besonders an das sich rasch ausbildende Sommergetreide seinen N nicht rasch genug ab. R. E. Lg.

Lemmerzahl, J.-Berlin, Inst. f. Bäckerei, **Grundsätzliche Fragen der Sauerteigführung.** (Mehl u. Brot **1939**, Nr. 18, 20, 21 und 22.)

Die Quellungs- und Verkleisterungsart des Roggenmehls ist im Sauerteig anderer Art wie im Hefeteig. Die Mikroskopie zeigt im Sauerteig randliche Einrisse der Stärkekörner. Die Amylopektinhülse wird an diesen Stellen zerrissen. Da die Wirksamkeit des diastatischen Enzyms hier gehemmt ist, kann man nur an eine Quellwirkung denken. Die Korrosion durch Diastase ist meist ringförmig, parallel zu den Schichtungen des Stärkekorns.

Die bei der Herstellung der mikroskopischen Präparate zu beobachtende größere Druckempfindlichkeit der Stärke im Sauerteig weist auf eine Änderung der physikalischen Struktur hin. Diese Stärke bindet mehr Wasser. Deshalb fühlt sich der Teig trockner an. Die stärker in Säure gequollene Stärke bewirkt eine stärkere Bindigkeit. In dieser Struktur übernehmen die gequollenen Stärkekörner eine ähnliche Rolle wie der Kleber beim Weizen bezüglich des Gashaltungsvermögens. Aus der Praxis ist auch bekannt, daß das Lockerungsvermögen nach Sauerteig größer ist wie nach Hefeteig. R. E. Lg.

Bauschinger, Cl.-Frankfurt a. M., **Austauschstoffe des Glyzerins in der Hautpflege.** (Fette und Seifen **48**, 126, 1941.)

In einer früheren Arbeit hatte der Verf. die Geeignetheit von Äthylenglykol, Propylenglykol und Äthylpolyglykol als Austauschmittel des Glyzerins behandelt. Nur das 1,2-Propylenglykol erwies sich von diesen in geringer Konzentration und in Verbindung mit Fettstoffen als teilweiser Ersatz des Glyzerins. Es kommen aber auch folgende Kohlehydrate als Austauschmittel in Betracht:

1. Hydrolyseabbauprodukte zusammengesetzter Kohlenhydrate, z. B. Glukose aus Stärke oder Zellulose.
2. Hydrierprodukte der einfachen Zucker, z. B. Sorbit.
3. Hydrier-Spaltprodukte zusammengesetzter Kohlehydrate und einfacher Zucker, z. B. Glyzerogen.

Glukose kann bis zu 6 Proz. in Hautpflegemitteln untergebracht werden, doch ist es erforderlich, gleichzeitig Konservierungsmittel hinzuzufügen. Bei Anwendung eines glyzerinähnlichen Stoffes in einem Hautpflegemittel muß das Eindringen in die Haut in kürzester Frist beendet sein, das ist bei der Glukose jedoch nicht genügend der Fall, Hexit (Weichmachungsmittel 102 der I. G.) ist der Glukose in dieser Beziehung wesentlich überlegen. Pentosen und Pentite können Glyzerin ebenfalls nicht vollwertig ersetzen. Glyzerogen dagegen, das aus Traubenzucker, Sorbit, Stärke oder Zellulose durch Abbau hergestellt wird, stellt infolge seiner günstigen Zusammensetzung einen brauchbaren Austauschstoff für Glyzerin dar. Es hat etwa folgende Zusammensetzung: 40—42 Proz. Glyzerin, 1 —25 Proz. Propylenglykol, 25—30 Proz. Hexite, 6 Proz. Wasser und 1—4 Proz. zweiwertige Alkohole. Der Reaktionsmechanismus der Glyzerogenherstellung wird im wesentlichen im DRP. 541362 (I.G. Farbenindustrie) beschrieben. Die zweiwertigen Alkohole können, soweit ihre Anwesenheit unerwünscht ist, durch Destillation entfernt werden. Der p_H-Wert des Glyzerogens von 8,4—8,5 kann gegebenfalls durch Phosphorsäure auf den Neutralpunkt eingestellt werden. W. G. Be.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

D'Ans, P.-Berlin, **Die Zerstäubungstrocknung und ihr Einsatz in der Industrie.** (Chem. Apparatur **28**, 49, 1941.)

Die Zerstäubungstrockner sind entweder mit Düsen oder mit rotierenden Sprühscheiben zur Flüssigkeitsverteilung ausgerüstet. Die Verteilungsvorrichtungen können oben oder unten angebracht sein; die Heißluft kann gleichsinnig oder im Gegenstrom zugeführt werden. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Schaltungen werden erörtert. Eine neue Bauart sieht noch besondere Steuerluftströme vor, welche eine besondere Gleichmäßigkeit des Trocknungsvorganges ermöglichen; die Temperatur derselben kann anders gehalten sein als beim Hauptluftstrom. — Für Nahrungsmittel ist die Temperatur des letzteren 120—180°. Der Staubverlust der Anlage beträgt höchstens 0,5 Proz. Pr.

Waeser, B.-Strausberg bei Berlin, **Die Betriebseignung von Mahlanlagen.** (Chem. Apparatur **28**, 52, 1941.)

An Hand der Veröffentlichungen von Naske wird darauf hingewiesen, daß die beste Wirkung dann erreicht wird, wenn man das Mahlgut gewünschter Teilchengröße möglichst sofort aus dem Mahlprozeß herausholt. Nutzbringend ist nur derjenige Arbeitsaufwand, der tatsächlich zur Aufhebung der Kohäsion führt. Von diesem Idealfall ist man bei der Hartzerkleinerung meist sehr weit entfernt. Die besten Anlagen erreichen einen solchen Nutzeffekt von 1,3 Proz., während er in vielen Fällen bis auf 0,025 Proz. zurückgeht. Geringe Verbesserungen werden daher für die Energie-Ersparnis schon sehr viel bedeuten. — Anschließend folgt eine kurze kritische Besprechung der wichtigsten Typen von Zerkleinerungsmaschinen. Näheres im Original. Pr.

q) Kunststoffe.

Lorenz, F.W.-Ludwigshafen, **Harnstoff-Formaldehydharze und ihre technische Verwendung.** (Fette u. Seifen **48**, 128, 1941.)

Schon seit vielen Jahren sind härtbare Harnstoff-Formaldehydharze bekannt und im Handel. Sie finden Verwendung für hochelastische Einbrennemaillen, Überzüge auf Holz, Textilien, Gummi, Leder und Papier, als Lackanstriche in Verbindung mit Nitrozellulose, ferner die wasserlöslichen Produkte als Textil-Appreturen zur Erreichung einer gewünschten Knitterfestigkeit und Quellfestigkeit der Materialien, und schließlich auch als Klebemittel. W. G. Be.

Mayer-Pitsch, E., und H. Troger, **Die Ultraviolett-Absorption einiger Kunstharze vom Phenol-Formaldehyd-Typ. Nachtrag und Diskussion.** (Z. Elektrochem. **47**, 60, 1941.)

Die spektrale Messung der UV-Absorption der Kunstharze kann Einzelheiten des chemischen Baues vermitteln, wie die Arbeit im einzelnen zeigte. Am Schlusse wird ein Hinweis von Wo. Ostwald besprochen, der an die Möglichkeit eines UV-Tyndall-Kegels als zusätzliche „Absorptions"-Ursache erinnert. Solche UV-Trübungen können sogar spezifische Banden zeigen. Im vorliegenden Falle erscheint dieser Effekt allerdings nicht merklich wirksam, was Kontrollmessungen der Autoren bestätigen. H. Schfr.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Physik zum Gebrauch beim Unterricht, neben akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. Von E. Grimschl. Neubearbeitet von R. Tomaschek. I. Band, 11. Auflage. VII, 681 Seiten, mit 740 Abbildungen. (Leipzig und Berlin 1940, B. G. Teubner.) Preis geb. RM 19.80. II. Band, 9. Auflage. X, 867 Seiten, mit 1209 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. (Leipzig und Berlin 1940, B. G. Teubner.) Preis geb. RM 26.—. III. Band, 9. Auflage. VIII, 458 Seiten, mit 339 Abbildungen. (Leipzig und Berlin 1939, B. G. Teubner.) Preis geb. RM 14.—.

Die Vorzüge des Werkes, die seine hohe Auflagezahl bedingen, sind so allgemein bekannt, daß sie nicht näher erörtert zu werden brauchen. Sie sind im wesentlichen: die zum Umfang des Buches erstaunliche Reichhaltigkeit des Inhaltes, die weitgehende Berücksichtigung technischer Anwendungen (Elektrotechnik mit Einschluß der Hochfrequenz, Theorie der Wärmekraftmaschinen, Grundlagen des Flugs), das gewissenhafte Eingehen auf derzeit noch ungelöste Schwierigkeiten sowie die geringen Voraussetzungen für den Leser. Aus der Mathematik z. B. werden nur einige Grundbegriffe der Integralrechnung vorausgesetzt.

Wegen der Reichhaltigkeit des Inhalts soll in dieser Besprechung nur das hervorgehoben werden, was für den Kolloidchemiker von besonderem Interesse ist.

Band I behandelt die Gesetzmäßigkeiten, die in der Wechselwirkung von Materie auf Materie bestehen, also Mechanik mit Einschluß der Akustik und die Wärmelehre, die mit starker Betonung des molekularen Aufbaus der Materie ebenso wie die Akustik als Abschnitt dieses Bandes erscheint.

In der Mechanik ist die gründliche Behandlung der Waagen — am ausführlichsten ist die der gewöhnlichen Analysenwaage — zu erwähnen. Dabei werden prinzipielle Fragen der Präzisionswägung erwähnt und die Empfindlichkeit in ihrer Abhängigkeit von den Abmessungen der Waage diskutiert. Die sogenannte Torsionswaage wird im Abschnitt über Elastizität vom Standpunkt der Praxis der Wägung aus behandelt.

Im besonders wichtigen Abschnitt über Feinbau wird der Begriff des Moleküls auf physikalischem Weg hergeleitet und anschließend Kohäsion, Adhäsion und Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten durchgenommen. In einem besonderen Abschnitte über den Einfluß der Molekularkräfte bei Flüssigkeiten und Gasen wird die innere Reibung und ihre Messung (auch bei Festkörpern) sowie die Oberflächenspannung und die neuen Arbeiten von Langmuir, Marcelin und anderen über monomolekulare Schichten erörtert und der Einfluß der Tropfengröße auf den Dampfdruck erwähnt. In diesem Abschnitt werden auch Emulsionen (mit Einschluß der Schwimmaufbereitung), kolloide Lösungen, flüssige Kristalle, Absorption, Adsorption und Okklusion behandelt.

Die Wärmelehre schreitet vom Temperaturbegriff ausgehend über die Kalorimetrie zum Energieprinzip vor. Unmittelbar anschließend beginnt die kinetische Wärmetheorie mit der Brown'schen Molekularbewegung und der darauf folgenden kinetischen Gastheorie. Im Anschluß an ihre Grundformel wird der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung eingeführt, um später bei Betrachtung der Brownschen Molekularbewegung eingehender begründet zu werden. Maxwell's Geschwindigkeitsverteilungsgesetz leitet zu Boltzmann's Energieverteilungsgesetz. Die Gasreibung in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird auf Grund der mittleren freien Weglänge betrachtet. Aus dieser Größe wird mit der Loschmidt-Zahl, deren Berechnung aus den Verschiebungen bei der Brown'schen Molekularbewegung erfolgt, der Molekulardurchmesser berechnet. Bei dieser Gelegenheit werden auch die Versuche von Dunoyer über Atomstrahlen und Stern's Messungen der Molekulargeschwindigkeiten behandelt, sowie der Einfluß der Schwere auf die Molekülverteilung und die dadurch ermöglichte Berechnung der Loschmidt-Zahl erläutert. Hier wird auch Svedberg's Ultrazentrifuge und ihre Verwendung zur Sedimentationsanalyse erwähnt. Besonders eingehend ist auch die Behandlung der Diffusion, der Osmose und der van der Waals'schen Zustandsgleichung.

Von der Thermodynamik und ihrer Anwendung auf die Chemie wird in straffer Gliederung alles Wesentliche gebracht und dabei auch Boltzmann's wahrscheinlichkeitstheoretische Deutung und der dadurch gegebene Gültigkeitsbereich des II. Hauptsatzes sowie die statistischen Schwankungen (Opaleszenz des kritischen Zustandes) nicht unerwähnt gelassen. Abschnitte über Ballistik und Akustik beschließen diesen der Mechanik im weiteren Sinn gewidmeten Band.

Der II. Band enthält die Elektrizitätslehre mit Ausnahme des elektrischen Aufbaus der Materie und der Beziehungen zwischen Licht und Materie, wobei die Maxwell-Faraday'sche Feldvorstellung der ganzen Darstellung möglichst einheitlich zugrunde gelegt wurde. Aus dem reichen Inhalt seien besonders hervorgehoben: Die Bestimmung des Elementarquantums an Einzelteilchen, Debye's Theorie der Dielektrika, Aufladung von Teilchen in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur Beständigkeit kolloider Lösungen, Kataphorese, Elektroosmose und Strömungsspannung, Überführungszahlen, Hydratation der Ionen, Bestimmung des Widerstandes von Elektrolyten, Nebelkerne, Wilson's Nebelkammer, Röntgenstrahlen, Quecksilberdampflampe, Strahlungsdruck und Photophorese. Weiter enthält der zweite Band die Optik mit Ausnahme der Strahlungsgesetze und der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Besonders seien hervorgehoben: Theorie und Praxis des Mikroskops, Dunkelfeldbeleuchtung, Ultramikroskop, Elektronenoptik, Elektronenmikroskop, Theorie und Praxis der Spektroskopie, Farben dünner Blättchen, Polarisation, Tyndall-Effekt, Drehung der Polarisationsebene, Aufbau optisch aktiver Körper.

Der III. Band behandelt unter dem Titel Materie und Energie größtenteils die Beziehungen zwischen elektromagnetischer Energie und Materie. Nach Erwähnung der Bausteine des Atoms und des Problems des Atombaus werden Radioaktivität und die Erscheinungen beim Durchgang von Elektronen und Röntgenstrahlen durch Materie behandelt. Dabei werden die Arbeiten von Laue und Bragg sowie die Röntgenspektroskopie (Drehkristallmethode, Lochkamera, Methode von Debye-Scherrer, Gesetz von Moseley) ausführlich besprochen. Im Abschnitt über die Atomkerne wird ausgehend von den Versuchen über Streuung von α-Strahlen durch Materie die

Isotopie, Aston's Massenspektrograph und der Massendefekt erörtert.

Der Abschnitt Licht und Materie enthält die lichtelektrischen Wirkungen (Sperrschichtphotoeffekt), die Anregung zum Leuchten durch Stoß (Versuche von Frank und Hertz), die Temperaturstrahlung (Einführung der Quantentheorie, Bestimmung der Loschmidt-Zahl aus Strahlungsmessungen), Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Auffassung des photographischen Vorgangs als kolloidchemisches Problem, das Bohr'sche Atommodell, die Stern-Gerlach-schen Versuche über Richtungseinstellung von Silberatomen im Magnetfeld, das Stark'sche Atommodell.

Vom Abschnitt Welle und Korpuskel seien besonders hervorgehoben: Der Compton-Effekt, Interferenzerscheinungen an Elektronen (Versuche von Mark und Wierl über Beugung von Elektronen an Dampfstrahlen), die Interferenzen von Atomstrahlen an Kristallgittern, die Schrödinger'sche Gleichung und das wellenmechanische Atommodell.

Bei Behandlung der Spektrallinien und des Atombaus der Mehrelektronensysteme wird der Bau der Spektren mit Einschluß der Röntgenspektren, Schalenbau des Atoms, Vektormodell des Atoms, sowie das periodische System der Elemente, die Überfeinaufspaltung der Spektrallinien, die wellenmechanische Deutung radioaktiver Vorgänge erörtert.

Der Abschnitt über Molekülbau enthält die Bandenspektren, den Raman-Effekt, die Ansichten Kossel's über Ionenverbindungen sowie Lewis' und London's Anschauungen über Atomverbindungen und alles was sich nach dem Bisherigen über Größe und Gestalt der Moleküle schließen läßt.

Aus dem Abschnitt über Bau der zusammenhängenden Materie ist besonders hervorzuheben: Kristallbau, Theorie der spezifischen Wärme der Festkörper nach Debye, Kristallgitterschwingungen, Debye's Versuche über die Streuung des Lichts an Flüssigkeiten.

Bei der Behandlung des Baus der Kerne und ihrer Umwandlungen werden die neuesten Entdeckungen der Kernforschung, das Proton, Neutron, Positron und Mesotron und ihre Wirkungen als Geschosse sowie die künstliche Radioaktivität gegeben.

Zum Schluß werden geophysikalische (Luftelektrizität, Erdmagnetismus, Höhenstrahlung) und kosmologische (Materie und Energie im Weltraum) Probleme und die Elektrodynamik bewegter Körper behandelt.

Die erstklassige Aussattung aller drei Bände steht mit dem ausgezeichneten Inhalt auf gleicher Höhe.

H. Sirk (Wien).

Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Von Prof. Dr. phil. K. Lothar Wolf. Teil I: Das Atom. 8°. VIII, 214 Seiten mit 98 Abbildungen. (Leipzig 1941, Verlag Joh. Ambr. Barth.) Preis kartoniert RM 10.80.

Hier liegt der 1. Band eines Werkes vor, das nicht mit gewöhnlichen Maßstäben zu messen ist und dem man im üblichen Rahmen einer Besprechung nicht gerecht werden kann. Was das Buch will, sei am besten mit den Worten des Verfassers gesagt. Nachdem dieser im Vorwort Nernst's „Theoretische Chemie vom Standpunkt der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik" zitiert hat, fährt er fort: „Die vorliegende Darstellung steht bewußt am Anfang eines anderen Weges. Sie ist bestimmt von der Meinung, daß die unter dem Einfluß des Ostwald-schen Energetismus und des Positivismus entwickelte Art der Betrachtung abgeschlossen ist und daß der Morphologie die fernere und in manchem schönere Aufgabe zukommt, mit der ihr eigentümlichen ‚exakten sinnlichen Phantasie' die Einheit in der Mannigfaltigkeit der Stoffe und ihrer Wandlungen aufzuzeigen."

Im Bestreben, eine derartige Betrachtungsweise in die Physik und Chemie einzuführen, sucht Verfasser an große Naturforscher der Vorzeit anzuknüpfen, namentlich Paracelsus, Kepler, Leibniz, Goethe; er bekämpft dagegen die auf Boyle, Newton, Lavoisier zurückgehende „Physik des cgs-Systems". Natürlich müssen die Ergebnisse dieser Physik zunächst großenteils übernommen werden, ohne sogleich ein neues fertiges Lehrgebäude an Stelle des alten setzen zu können. „Doch bleibt unsere Meinung, ein Beginnen bringe den Fortgang und so sei das Halbe der Gegenwart mehr als das Ganze der Zukunft."

Um diesen Sachverhalt zu verstehen, seien die Ausführungen über „das Urbild des elementaren Atoms" als Beispiel genommen. Hier wird die Frage, wie ein aus Elektronenhülle und positivem Kern bestehendes System stabil sein könne, diskutiert, was zu dem bekannten Widerspruch führt, daß nach Art von Planeten umlaufende Elektronen dauernd Energie abstrahlen und also auf Spiralbahnen in den Kern stürzen müßten. Es wird dann kurz auf die Versuche verwiesen, diesen Widerspruch zu überbrücken: Bohr'sche Theorie mit Korrespondenzprinzip, Quantenmechanik usw. „Eine grundsätzliche Lösung der Schwierigkeiten wurde jedoch auf diesen Wegen trotz vieler Einzelerfolge nicht erzielt. Wir sehen den Grund dazu im folgenden: Die sogenannte klassische Physik ... weiß in ihrer auf Newton zurückgehenden Form nichts mehr von den sinngebenden Seinsformen .... Seit Newton Kepler's den Sinn erfragende morphologische Betrachtung in einen sinnentleerten Formalismus verengte, sind — unter dem Einfluß des der exakten sinnlichen Phantasie entbehrenden Rationalismus — Kepler's Ansätze dem Bewußtsein der Physik entschwunden; man vergaß, daß die Frage nach der Stabilität eines körperlichen Gebildes immer und zuvörderst auch die Frage nach seiner gestaltlichen Harmonie ist. So ist es zu verstehen, daß die ‚klassische' Physik ... versagen mußte, als mit der Frage nach dem Bau der Elektronenhülle die Frage nach dem Wesen eines stofflichen Gefüges für sie ernst wurde. Daß bei dieser Sachlage Versuche wie der von Bohr eine grundsätzliche Lösung nicht bringen können, ist offenbar; wohl aber kommt ihnen heuristischer Wert zu und in diesem Sinn müssen wir uns ihrer, da das Versäumnis von 300 Jahren erst in Jahrzehnten wieder gut zu machen sein dürfte, in folgendem bedienen."

Mancher Leser wird in dieser Darstellung eher einen Verzicht als einen Anfang sehen.

Ähnliche Zweifel steigen bei einer Äußerung auf, die die Wurzel des ganzen K. L. Wolf'schen Weltbilds berührt (S. 27): „In unserer an Platon, Paracelsus und Kepler geübten gestalthaften Betrachtung ist die Frage, wie trotz der gemäß dem Satz von der Entropie sich stetig vollziehenden Anordnung Gestalt und Art erhalten werden, beantwortet durch das einzige unserer Betrachtung zugrunde gelegte metaphysische Postulat, daß der Substanz, wo immer sie in die Wirklichkeit unserer Welt tritt, ein gestaltendes Prinzip innewohnt." Hierzu ist zu be-

merken: Die „cgs-Physik" hat das „gestaltende Prinzip" energetisch aufgefaßt und also in der physikalischen Welt ein Wechselspiel der gestaltenden Kräfte und der auf den Regeln des Zufalls beruhenden Unordnungstendenz erblickt. Statt dessen ein metaphysisches Postulat einzuführen, bedeutet einen Verzicht.

Trotz dieser und anderer Bedenken gegen das weitgesteckte Ziel des Verfassers verdient das Buch ernste Beachtung. Vor allem wird man den beiden folgenden Teilen, die das Molekül und das gebundene Molekül behandeln werden, also für den Chemiker erst das unmittelbar Interessierende bringen, mit Spannung entgegensehen. Es ist auf jeden Fall dankbar zu begrüßen, daß es gerade in jetziger Zeit, die ganz im Zeichen der Lösung technischer Tagesaufgaben steht, ein Chemiker unternimmt, über die Grundlagen seines Faches nachzudenken. Das Bestreben, die Entwicklung unserer Wissenschaft nicht als etwas Gegebenes und Unabänderliches anzusehen, sondern durch Anknüpfung an große Forscher früherer Jahrhunderte neue Bahnen aufzusuchen, wird mindestens starke Anregungen bringen.

In den weiten Teilen des Buches, in denen die Darstellung von den philosophischen Grundfragen nicht berührt wird, entspricht sie dem Üblichen und ist eine bemerkenswert klare und kurzgefaßte Einführung in die Atomphysik.

H. Ulich (Karlsruhe).

Allgemeine und anorganische Chemie. Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. Von Prof. Dr. G. Schwarzenbach. X, 313 mit 38 Abbildungen. Großoktavform. (Leipzig 1941, Georg Thieme.) Preis geb. RM 8.70, brosch. RM 7.50.

Das Buch weicht in seiner Anordnung völlig vom üblichen ab. Es besteht aus zwei annähernd gleich großen Teilen. Der erste Teil „Methode der Beschreibung, Valenzschema und allgemeine Gesetze" beschreibt in einfacher Weise diejenigen Teile der physikalischen Chemie, des periodischen Systems usw. die für das Verständnis der Oktettheorie notwendig sind und, sehr ausführlich, aber rein formal, diese selbst. Begriffe wie semipolare Bindung, Durchdringungskomplexe, Eigenfunktion usw. werden nicht erläutert. Der formale Wertigkeitsbegriff wird als „heute verlassen", die Oktettheorie als „neues, einheitliches Valenzsystem" bezeichnet. Hier kann der Referent nicht folgen. Es wäre richtiger, klar darauf hinzuweisen, daß die Schwierigkeiten, die das klassische Valenzsystem mit Verbindungen wie CO, NO, B_2H_6 usw. hatte, durch die Oktettheorie in keiner Weise behoben werden und daß Verbindungen wie SCl_4, PCl_5, SF_6 sich nicht oder nur sehr gewaltsam in das Oktettschema pressen lassen.

Im periodischen System wird das Neutron als Edelgas geführt, und zwar so, daß es mit Wasserstoff zusammen die erster Periode bildet. Helium erscheint dann zwangsweise als Anfangsglied der Lithiumperiode.

Der spezielle Teil ist in vier Abschnitte gegliedert: I. Vorwiegend unpolare und flüchtige Stoffe. II. Salzartige Stoffe. III. Metalle. IV. Diamantartige Stoffe.

Das Experimentelle tritt ganz zurück, das Gemeinsame ist klar hervorgehoben.

Manche kleine Fehler werden sich bei einer Neuauflage leicht verbessern lassen. So ist Eisen maximal nicht 3- sondern 6-wertig (S. 175), die Temperatur im Hochofen in Höhe der Formen nicht 1000°, sondern bedeutend höher (S. 286). Stahl heißt heutzutage nicht nur Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,5—1 Proz., sondern alles schmiedbare Eisen (S. 287). Eine Thomasbirne darf man höchstens zu $^1/_4$ mit Roheisen füllen, sonst kocht sie über (Abb. 38). Nicht Platin, sondern Palladium ist das billigste Platinmetall (S. 289).

Hervorzuheben ist die allen Abschnitten des Buchs gemeinsame außerordentlich übersichtliche Art der Anordnung und die Klarheit des Ausdrucks.

Das Buch ist seinem ganzen Aufbau nach mehr ein wissenschaftliches Repetitorium als ein Anfängerlehrbuch. Es wird vor allem solchen Fachgenossen nützlich sein, die das Bedürfnis haben, früher erworbene Kenntnisse aufzufrischen und zu modernisieren. H. Reihlen (Tübingen).

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Walter Hückel-Breslau. 2. Band, 3. Auflage. XV, 614 Seiten, mit 56 Abbildungen. (Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 20.—, geb. RM 21.80.

In der neuen Auflage ist der 2. Band noch erheblich mehr von der Umarbeitung betroffen worden als der erste. Das kommt schon äußerlich in einer starken Zunahme des Volumens (von 338 auf 614 Seiten) zum Ausdruck. Man darf den Band daher als ein fast völlig neues Buch betrachten. Es würde hier viel zu weit führen, im einzelnen zu zeigen, welche Änderungen und Zusätze gebracht wurden. Im Rahmen dieser Zeitschrift wird vor allem interessieren, wie das Kapitel „Kolloidchemische Probleme in der organischen Chemie" ausgebaut wurde. Während in der 2. Auflage noch auf 8 Seiten alles Wesentliche über die makromolekulare Chemie angedeutet werden konnte, kommt nunmehr die fortgeschrittene Entwicklung und vor allem die angewachsene Bedeutung dieses Gebietes für den Organiker in der Neubearbeitung voll zum Ausdruck. Abschnitte über den Bau der Kolloidteilchen von Zellulose, Stärke und Glykogen sowie von Kunststoffen wurden eingefügt. Eine längere Besprechung ist dem kolloidchemischen Verhalten von Seifen und seifenartigen Stoffen gewidmet. Dabei kommt die Kristallstruktur der verschiedenen Seifenmodifikationen, die Äquivalentleitfähigkeit von Seifenlösungen, Gelbildung, Viskosität und Oberflächenspannung von Seifenlösungen zur Sprache.

Besonders wohltuend wirkt die besonnene und kritische Form, in der elektronentheoretische und quantenmechanische Vorstellungen benutzt und mit älteren, rein chemischen Anschauungen verknüpft werden. Alle Vorzüge, die in dieser Hinsicht der 1. Band zeigt, kommen in gleichem oder noch verstärktem Maße dem zweiten zu. Für den Studenten wird es ernster und anhaltender Bemühungen bedürfen, um sich den Inhalt dieses Buches zu erarbeiten. Der größte Nutzen, den er davon hat, wird nicht nur die Vermehrung seines Wissens, sondern vor allem die Erwerbung der Fähigkeit zu klarem chemisch-physikalischem Denken sein. W. Langenbeck (Dresden).

Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. Von Dr.-Ing. Manfred Richter. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 51.) XII, 226 Seiten mit 120 Abbildungen und 18 Tabellen. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 15.—, geb. RM 16.50.

Es war eine empfindliche Lücke im deutschen Schrifttum, daß es bisher noch keine zusammen-

fassende Darstellung der modernen Farbenlehre gab. Vor allem fehlte es an einem Buch, das allen denen als Anleitung dienen konnte, welche die Farbenlehre in ihrem speziellen Gebiet anzuwenden hatten. Das Fehlen einer geeigneten Anleitung hat sicher auch dazu beigetragen, daß auf dem Gebiete der Anwendung der Farbenlehre ein ziemliches Chaos herrschte. Es war vor allem die falsche Anwendung richtiger Erkenntnisse, durch welche die Farbenlehre stark in Mißkredit gebracht wurde und sich verschiedene „Lehren" ausbilden konnten, deren Anhänger sich gegenseitig stark befehdeten, meist allerdings, ohne die gegnerische Ansicht genügend zu kennen. Diese Lücke ist durch das vorliegende Buch in ausgezeichneter Weise geschlossen worden. Trotz des zur Verfügung stehenden kleinen Raumes, der wahrscheinlich durch Einordnung in die Buchreihe der wissenschaftlichen Forschungsberichte erforderlich war, ist der außerordentlich reichhaltige Stoff mit großer Vollständigkeit behandelt worden. Wo ein tieferes Eingehen auf Einzelheiten aus Raummangel nicht möglich war, helfen die reichlichen Literaturangaben weiter. Erfreulich ist es, daß der Verfasser nicht in den Fehler verfallen ist, den man bei ähnlichen Zusammenfassungen und Darstellungen oft finden kann und der hier besonders naheliegend war, daß er nämlich die verschiedenen Meinungen ohne Kritik aneinanderreihte und es dem Leser überließ, sich seine Ansicht zu bilden. Es kommen zwar die verschiedenen Meinungen zu Wort, doch stets wird der Leser durch die Stellungnahme des Verfassers geleitet, der jeder Ansicht den ihr gebührenden Platz zuweist. Der Inhalt des Buches geht aus der folgenden Aufzählung der Hauptüberschriften der Kapitel hervor:

Grundbegriffe; Die Gesetze der additiven Farbmischung; Die Helligkeit der Farben; Physik der Farben; Spektrumseichung; Physiologie des Farbsehens; Theorien des Farbsehens; Gegenfarben; Kennzahlen für den Farbreiz; Farbmeßverfahren; Farbmeßgeräte; Empfindungsgemäße Farbordnung; Heterochrome Photometrie; Die farbige Beleuchtung; Aus der Anwendung der Farblehre und Farbmessung; Anhang mit Tabellen.

Die Kapitel über Physiologie, Pathologie und Theorie des Farbsehens sind von Ingeborg Schmidt, das Kapitel über Heterochrome Photometrie von Albert Dresler in umfassender und übersichtlicher Weise bearbeitet. Dem Buch ist schon im Interesse einer weiteren Verbreitung der Farbenlehre ein großer Leserkreis zu wünschen. Sollte sich, was wohl zu erwarten ist, bald eine zweite Auflage nötig machen, so ist zu hoffen, daß diese in wesentlich erweitertem Umfang erscheint, so daß die jetzt etwas zu knapp behandelten Teile eine eingehendere Darstellung finden. Dadurch kann das Buch zu dem Standardwerk der Farbenlehre werden. Auch eine Erweiterung der Tabellen, wie auch die Aufnahme von farbigen Illustrationen wäre erwünscht.

H. Frieser (Dresden).

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann und Prof. Dr. Karl Myrbäck. Lieferung 8. Seite 2589—3047. Lexikonformat. (Leipzig 1941, Verlag Georg Thieme.) 460 Seiten mit 86 Abbildungen. Preis brosch. RM 46.—.

Diese Lieferung, der nur noch eine mit dem großen Schrifttumsnachweis und dem Inhaltsverzeichnis folgen wird, ist besonders reichhaltig. Neben der Peroxydase und Katalase findet man eine ausführliche Darstellung der Kohlensäure- und der Stickstoffassimilation der Pflanzen und Bakterien, wobei ich wieder die Hoffnung habe, daß die Industrie sich diese sanften Verfahren einmal zum Vorbild nehmen wird.

Das dritte Hauptstück hätte gewiß einen größeren Abnehmerkreis gefunden, wenn es als Sonderdruck erschienen wäre. Denn es bringt die Bedeutung der Fermente (und auch der solche liefernden Bakterien) in den Industrien der Fette, des Malzextrakts, des Mehls, der Milch, der Fruchtsäfte, der Textilien und des Leders. Man erkennt, welche Vorteile es gebracht hat, wenn man die isolierten Fermente statt der natürlichen Gär- oder Fäulnisprozesse benutzt.

Der Abschnitt über Pharmazie spricht in der Hauptsache über die Handhabung der hier gebrauchten Fermente. Die unter Mitwirkung von Fermenten hergestellten Präparate erfordern vorläufig nur einen kleinen Raum. Es wird einer viel späteren Auflage vorbehalten sein, über erfolgreiche enzymatische Synthesen von Morphium, Chinin usw. in künstlichen Zellen, bei deren Bau der Kolloidchemiker mitzureden hat, zu berichten. Vielleicht werden dabei auch künstliche Fermente jener Art, über welche W. Langenbeck in der gleichen Lieferung Aufschluß gibt, mithelfen können, dieses Monopol der Pflanzenwelt zu durchbrechen. — Mit Fermentbestimmungsverfahren in der Klinik und den fermentativen Karzinomreaktionen schließt das große Werk.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. 8. Band. 324 Seiten und 71 Abbildungen, mit Namens- und Sachverzeichnis der Bände 1—8. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 26.—, geb. RM 28.—.

In einzelnen Beiträgen wird von Fachwissenschaftlern über Arbeitsgebiete der reinen Enzymologie und auch deren Nachbargebiete berichtet. An einzelnen Enzymsystemen werden behandelt von Malcolm Dixon, Cambridge: Aldehyd-Mutase, von S. R. Bose, Kalkutta: Enzyme holzzerstörender Pilze. Der Beitrag von F. G. Fischer, Würzburg: Niedermolekulare Überträger biologischer Oxydoreduktionen und ihre Potentiale, vermittelt einen wertvollen Überblick über jene Wirkstoffe, deren Isolierung und Konstitutionsaufklärung für die Enzymchemie ein großer Fortschritt waren. Eine ausführliche Tabelle der Redox-Potentialwerte ist beigegeben. Die wichtige Rolle, welche Redox-Enzyme und niedermolekulare Überträgersubstanzen spielen und ihre Beteiligung bei der tierischen Gewebsatmung wird von C. Martius, Tübingen, klar dargestellt. In dem Kapitel H. J. Vonk, Utrecht: Die biologische Bedeutung des p_H-Optimums der Verdauungsenzyme bei den Vertebraten, wird unter spezieller Berücksichtigung des Wirkungsoptimums gezeigt, welchen vielgestaltigen Einflüssen die Enzyme in ihrem biologischen Milieu unterliegen, gegenüber den relativ einfachen Bedingungen in vitro. Auch in dem Beitrag von F. F. Nord, zur Zeit New York, über: Enzymatische Umsetzungen durch Fusarien usw., — wird hier für das Gebiet der alkoholischen Gärung — darauf hingewiesen, welche Vorsicht bei der Anwendung von Analogieschlüssen bei biochemischen Prozessen geboten ist. Weiterhin wird von P. W. Wilson, Madison, Wisconsin, über den Mechanismus der symbiotischen Stickstoffbindung berichtet. Die engen Beziehungen enzymchemischer Probleme zur medizinischen Wissen-

schaft und Praxis kommen in einem Beitrag von R. Ammon und E. Chytrek, Breslau, über: Die Bedeutung der Enzyme in der klinischen Diagnostik, zum Ausdruck. Aus anderen Nachbargebieten der Enzymologie liegen noch Beiträge vor von Ralph W. G. Wyckoff, Pearl River, über: Gereinigte Viren und Virusproteine, und von Rose Scott-Moncrieff (Mrs. O. M. Meares), Cawnpore, über: Genetik und Biochemie der Blütenfarbenvariation.

Die „Ergebnisse der Enzymforschung" sind längst ein wesentlicher Bestandteil der biochemischen Fachliteratur geworden und auch der vorliegende, reichhaltige Band ist als weitere Ergänzung sehr zu begrüßen.

W. Graßmann (Dresden).

Van Atom tot Micel. (Vom Atom zum Micel.) Von Dr. R. Ruyssen-Gent. 60 Seiten. (Brüssel 1941, A. Manteau.) Geh. fr. 12.—.

Eine neue Reihe von „Basis-Büchern" soll in verschiedene Wissensgebiete einführen. Das erste bringt auf 35 Seiten eine allgemeine Kolloidchemie. Eingeleitet ist sie durch Abschnitte über die chemischen Bindungskräfte, in denen die geschichtliche Entwicklung der Anschauungen betont wird. Das kleine Buch zeigt wieder, daß die rege Anteilnahme holländisch Sprechender an der Kolloidlehre nicht nachgelassen hat. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von Prof. Dr. R. Schwarz und Doz. Dr. P.W. Schenk. Kl. 8°. 118 Seiten, mit 1 Abbildung. (Leipzig 1941, Joh. Ambr. Barth.) Preis kart. RM 4.20.

Das vorliegende Praktikumsbüchlein ist sehr klar und gut verständlich geschrieben. Die Anordnung des Stoffes ist so getroffen, daß auch der Student, der die Vorlesung schon wieder vergessen hat, an Hand der eingestreuten theoretischen Erläuterungen sich wieder in die Chemie hineinfinden kann. Die Auswahl der Versuche ist gut; es sei hier nur auf die schöne Deutlichmachung des Massenwirkungsgesetzes am Beispiel des Ferrirhodanids hingewiesen. Die notwendige Behandlung der Maßanalyse findet den ihr gebührenden Platz. Als physiologischer Chemiker möchte man nur wünschen, daß das in jedem Chemischen Praktikum für Mediziner der Fall wäre. Auf die zeitraubende qualitative Analyse von Gemischen kann man verzichten, wie dies auch die Verfasser tun, denn sie hat für den Mediziner lediglich didaktischen Wert. Die Auswahl der organisch-chemischen Versuche könnte verringert werden (das wird meist schon aus Zeitmangel bei dem jetzt nur noch 3stündigen Praktikum geschehen!), da ein großer Teil im physiologisch-chemischen Praktikum behandelt zu werden pflegt. Bei den Kolloiden, die im Unterricht der Mediziner wohl häufig stiefmütterlich behandelt werden, wäre dagegen eine Vermehrung der Versuche wünschenswert. Dieser kleine Wunsch bedeutet keine Schmälerung des Verdienstes der beiden Verfasser, das sie sich mit der Herausgabe des Büchleins um die chemische Ausbildung der Mediziner erworben haben.

W. Dirscherl (Bonn).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von Doz. Dr. Hans Bode und Prof. Dr. Hans Ludwig. Vierte, unveränderte Auflage. IX, 131 Seiten. (Wien 1941, Franz Deuticke.) Preis kart. RM 4.—.

Die Tatsache, daß bereits innerhalb kurzer Frist eine vierte, unveränderte Auflage erscheinen muß, beweist auch von der Seite der Benutzer her die Zweckmäßigkeit und Brauchbarkeit dieses chemischen Praktikums. Für eine fünfte Auflage sei der Wunsch ausgesprochen, daß auch im organischen Teil sich ein kurzer Abschnitt mit den wichtigsten organischen Kolloiden beschäftigt.

H. Knöll (Jena).

Verfahrenstechnik. Beiheft. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1941, Nr. 1, S. 1—22. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure. (Berlin 1941, Verlag Chemie.) (Ohne Preisangabe.)

Die Umstellung auf plattierte Werkstoffe im chemischen Apparatebau, die H. Canzler empfiehlt, wird auch im Frieden ihre Bedeutung behalten. — Die von W. Matz entwickelten verschiedenen Darstellungsarten für den Stoffübergang zwischen zwei Phasen aus der van der Waals'schen Faltentheorie und den Eigenschaften der Grenzkurven gestattet eine tiefere Einsicht in die allen Stoffübergängen gemeinsamen physikalischen Grunderscheinungen. — K. Heß bestimmt an Solen von Natriumoleat die Strukturviskosität (im Sinne von Wo. Ostwald), die Strömungsdoppelbrechung und das Röntgenbild des in einer Kapillare strömenden Sols. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den aus der hydrodynamischen Theorie zu erwartenden Zustandsänderungen. — Ein Sammelreferat behandelt die Bestrebungen, Steinkohle in Schwingmühlen bis auf Teilchen von 2 μ zu bringen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

VDI-Richtlinien für Versuche an Verdampferanlagen. Aufgestellt vom Fachausschuß für Verfahrenstechnik im Verein Deutscher Ingenieure im NSBDT. Lexikon-Format. 28 Seiten mit 30 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. (Berlin 1941, VDI-Verlag.) Preis brosch. RM 4.50, für Mitglieder RM 4.05.

In einer vorbildlichen Vereinigung von Kürze und Klarheit sind hier Anregungen gegeben, wie die günstigsten Bedingungen für das Eindampfen von Lösungen und die Gewinnung von Destillat zu erforschen sind. Es ist auch der Schwierigkeit Rechnung getragen, aus Kleinversuchen Schlüsse auf den Großbetrieb zu ziehen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit: „Zur Analyse thermodynamischer Messungen an hochelastischen Faserstoffen." Von E. Wöhlisch (Würzburg), Kolloid-Z. **95**, 296 (1941).

In der Zusammenfassung der vorstehend genannten Arbeit muß es, wie aus dem Text S. 298/299 hervorgeht, natürlich heißen: „.... die Werte $\beta = \frac{1}{T}$ bzw. $\beta < \frac{1}{T}$ bzw. $\beta > \frac{1}{T}$ zu." anstatt „.... die Werte $\beta = 0$ bzw. $\beta < 0$ bzw. $\beta > 0$ zu."

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August 1941

Tagesnachrichten

Nach Beschluß des Vorstandes der Kolloid-Gesellschaft soll allen für Kolloidchemie interessierten Fachgenossen, die zum Wehrdienst eingezogen sind, auch wenn sie nicht Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft sind, das Versammlungsheft als Gruß der Gesellschaft unentgeltlich zugestellt werden.

Wir bitten um Angabe von Feldpostadressen an: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Berlin. Dozent Dr.-Ing. habil. H. Helberger, Berlin, früher Universität Bonn, wurde zum a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Berlin und gleichzeitig zum Direktor des Instituts für chemische Verfahrenstechnik ernannt.

Zum Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft wurde an Stelle des verstorbenen Präsidenten Geheimrat Carl Bosch vom Reichsminister Rust der bisherige Schatzmeister der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Dr.-Ing. e. h. A. Vögler, Generaldirektor der Vereinigten Stahlwerke A. G., ernannt. Er ernannte seinerseits an Stelle der beiden verstorbenen 1. und 2. Vizepräsidenten Staatsminister Dr. Wacker und Dr. Karl Friedrich von Siemens, auf Vorschlag des Senats den Senator der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Staatssekretär im Reichsernährungsministerium H. Backe und zum 2. Vizepräsidenten Ministerialdirektor Dr. K. Mentzel, Chef des Amtes Wissenschaft im Reichserziehungsministerium, Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Geschäftsführer des Reichsforschungsrates. Als 3. Vizepräsident bleibt wie bisher Dr. rer. pol. h. c., Dr. h. c. H. A. Krüss, Generaldirektor der Preußischen Staatsbibliothek. Zu Schatzmeistern wurden gewählt: Prof. Dr. med. h. c. H. Hörlein, Elberfeld, Vorstands- und Zentralausschußmitglied der I. G. Farbenindustrie, Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, und Staatsrat Dr. von Stauss, Berlin. Ferner wurde die Zuwahl des Staatssekretärs im Auswärtigen Amt Dr. von Weizsäcker und des Dr. H. von Siemens, stellvertretendes Vorstandsmitglied der Siemens-Halske A. G., beschlossen.

Prof. Dr. M. Bodenstein, Berlin, wurde von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zum Ehrenmitglied ernannt. Die Stadt Magdeburg verlieh Herrn Bodenstein die Otto-von-Guericke-Plakette.

Innsbruck. Prof. Dr. K. A. Knorr wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Innsbruck übertragen.

Wien. Der Dozent für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Wien, Dr. Moritz Niessner, wurde zum a. o. Prof. daselbst ernannt.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ekwall, P., Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. V.
Krczil, F., Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen.
Dobrowsky, Alfred, Über die Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua V. Viskosität und Molekulargewicht.
Küntzel, A., Bemerkung zur Theorie der mineralischen Gerbung.
Lüppo-Cramer, Zu den Vorgängen bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung.
Procopiu, Stefan, Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen von kristallinen Partikeln und Suspensionen.
Schramm, G., Die luftgetriebene Ultrazentrifuge.
Hess, K., und W. Gramberg, Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten.
Rossi, C., Strukturviskosität in Solen von hydrophilem Charakter, I und II.
Höppler, F., Drucklyosorption.
Höppler, F., Die Plastizität des Eises.
Bielenberg, W., und H. Goldhahn, Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden.
Jenckel, E., und F. Nagel, Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol.
Wicke, E., und R. Kallenbach, Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen.
v. Antropoff, A., Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch feste Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. I., II.
Scheele, W., und L. Steinke, Die Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen. I.
Haß, G., und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop.
Meyer, K. H., Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen.
Björnståhl, Y., und O. Snellman, Über Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen. I.
Liesegang, E. R., Ein kolloider Wärmeindikator. II.

Linke, R., Einige Betrachtungen über das Wesen der Schmieröle.
Franz, E., L. Wallner und E. Schiebold, Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten.
Lieser, Th., Wasserlösliche Zellulose.
Ziegenspeck, H., Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen.
Teodoresco, E. C., und E. Angelescu, Über die Entstehung und die Umkehr gewisser oberflächlicher Strukturen von Algen-Zoosporen.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR·B·LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen

Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen
usw.

Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter * **Bad Homburg**

ferner: Refraktometer . . . . . Liste 21 MO 3
Halbschatten-Polarimeter . . . . Liste 21 H
Taschen-Spektroskope . . . . . Liste 21 MO 2

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

REAGENZIEN

UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A. G., ABT. LABOR.-PRÄPARATE, BERLIN W 9, POTSDAMER STR. 20

Demnächst erscheinen:

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec**
Vorstand des Chemischen Instituts der Universität in Laibach
unter Mitarbeit von Dr. **M. Blinc**
Etwa X, 540 Seiten, mit 127 Abbildungen und 279 Tabellen. (1941)
(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 8.)

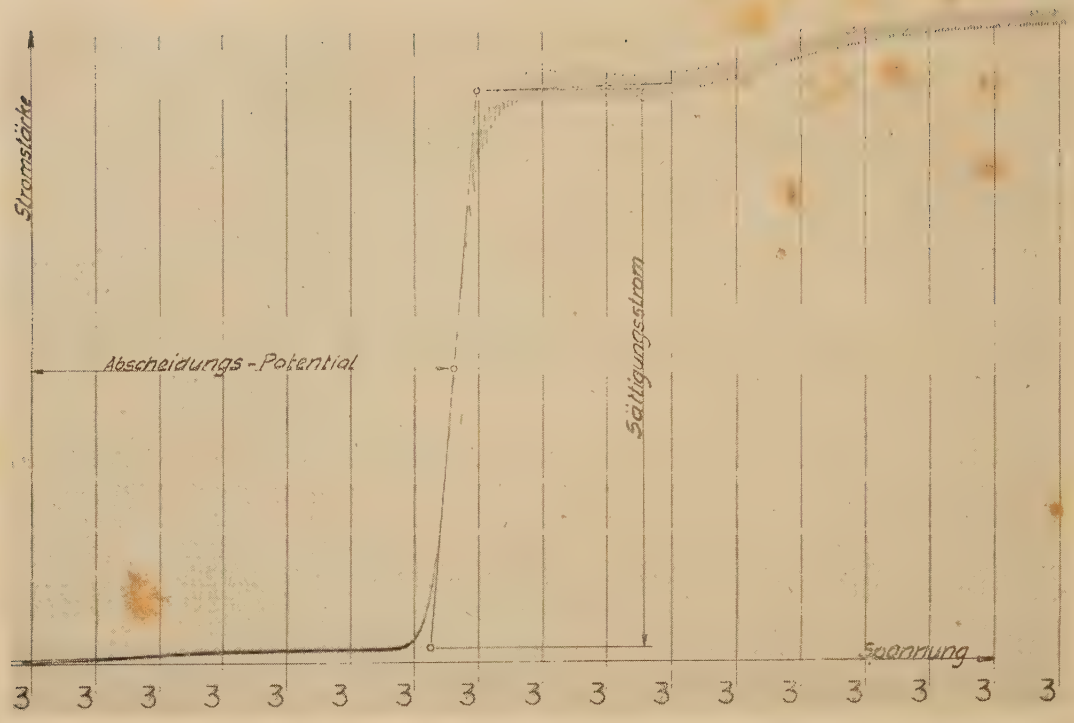
Das neue Werk von Professor Samec, einem der besten Sachkenner der Stärkeforschung, stellt eine Ergänzung seines ebenfalls im Rahmen des „Handbuches der Kolloidwissenschaft" erschienenen Buches „Kolloidchemie der Stärke" dar. Es werden die in den letzten Jahren so überaus zahlreichen und beachtlichen Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiet der Stärke behandelt, wobei der Verfasser Wert darauf legte, alle wichtigen und wesentlichen Arbeiten, die an vielen, für den Einzelnen selten zugänglichen Stellen veröffentlicht worden sind, zu berücksichtigen.

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff,** Berlin
Etwa XVI, 400 Seiten, mit etwa 250 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1941)
(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 9.)

Dieser im Rahmen des „Handbuches der Kolloidwissenschaft" erscheinende Band „Viskosität der Kolloide" faßt alle auf diesem für die Forschung und für die Anwendung so wichtigen Gebiet vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse zusammen und bietet somit dem Wissenschaftler und dem Praktiker einen Überblick über den derzeitigen Erkenntnisstand.
Der Verfasser, der sich mit dem Viskositätsproblem seit vielen Jahren beschäftigt und daher über große Erfahrungen verfügt, umreißt zunächst die Ziele der Viskositätsforschung und gibt dabei auch eine historische Rückschau über die Entwicklung. Alsdann behandelt er die Grundlagen der Viskosimetrie, wobei den mathematischen Theorien, der Fließkunde und den Strömungsformen umfassende Abschnitte gewidmet sind. Einen großen Teil des Inhaltes nimmt die Viskosität von kolloiden Lösungen ein, die für die Forschung und die Praxis eine besondere Bedeutung besitzt. Den Schluß des Werkes bildet ein Kapitel über die Strömungsdoppelbrechung.
Die klaren und verständlichen Ausführungen Philippoff's werden durch zahlreiche, anschauliche Abbildungen unterstützt. Ein gut angelegtes Stichwortverzeichnis erschließt den Inhalt des Buches, das sich bald den Ruf eines Standardwerkes erwerben wird.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG



Stromspannungskurve für polarographische Bestimmungen, aufgenommen mit dem **HELLIGE-GEISSLER POLAROGRAPH**
Verlangen Sie Liste 13 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftl. Apparate, Freiburg i. Br.

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

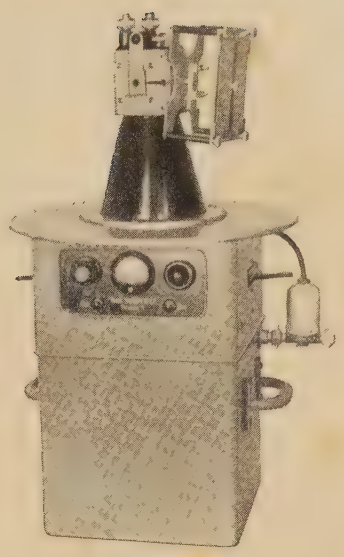
Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

Röntgenapparate

für

Feinstruktur-Untersuchungen



Debyeflex-Röntgenapparat

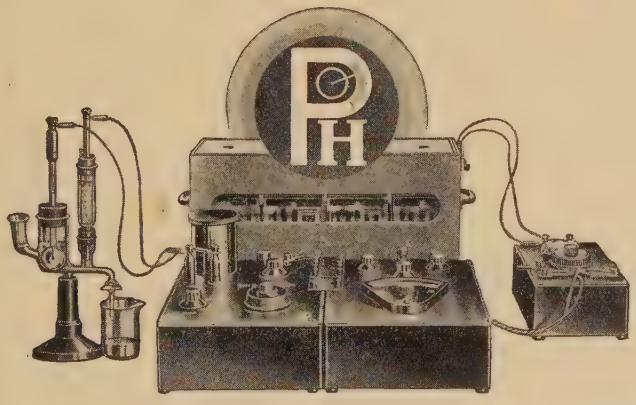
Aufnahmegeräte

der verschiedensten Art für

Laue, Debye-Scherrer
und
Rückstrahlaufnahmen

Rich. Seifert & Co., Röntgenwerk, Hamburg 13

ULTRA-JONOGRAPH



für p_H-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend, mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen.

Listen senden

F. & M. LAUTENSCHLÄGER

München 15, Lindwurmstraße 29—31

Emil Paßburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

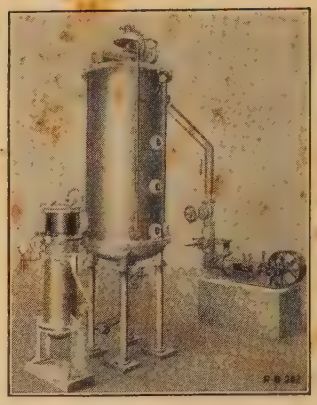
Emulgatoren

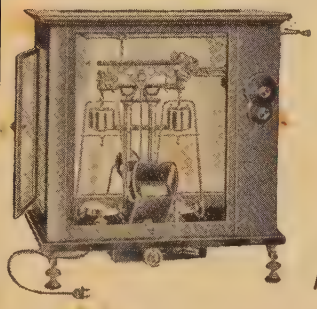
Verdampfer

Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich





Analyt. und Präzisions-Waagen

für chem. Laboratorien sowie für technische Zwecke aller Art.

Automatische Waagen

G. Hartner, Ebingen, Wttbg.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKÜNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKÜNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro

Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

A500

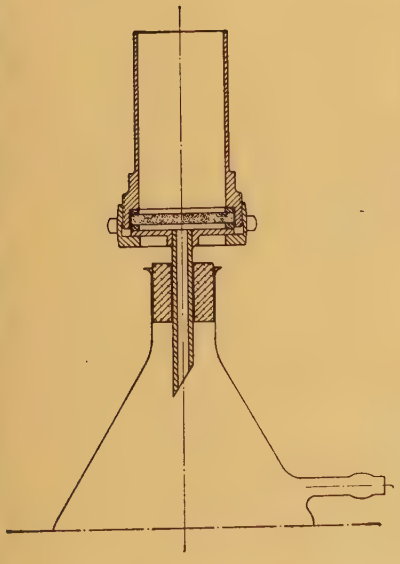
Nitrozellstoff

von höchster Alkohollöslichkeit
und besten Filmeigenschaften
für die Herstellung

von Polierlacken, Polituren, mildriechenden Kombinationslacken und dergleichen. Lieferung auch großer Mengen jederzeit möglich.

Collodiumwollen

der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20



Berkefeld-Plattenfilter

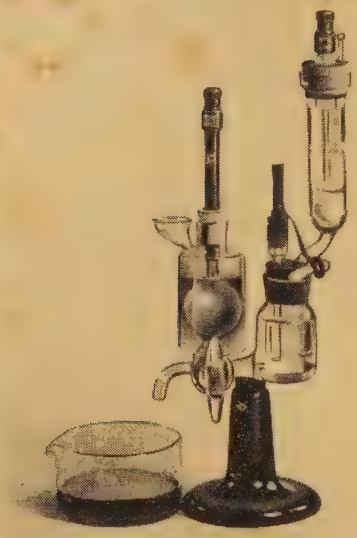
für Sterilfiltration kleinster Mengen im Laboratorium

Auswechselbare, auf Porengröße bestimmte Platten

Berkefeld Filter

Celle 5

Jena^er Glaselektroden-Meßketten



für potentiometrische p_H-Bestimmung an ruhenden Proben oder im Durchfluß

Schutz der Glaselektrode gegen Stoß durch berührungssicheren Einbau

Geringer Bedarf an Meßflüssigkeit, geringstmöglicher Verbrauch an Brückenflüssigkeit

Selbsttätige Erneuerung des Elektrolytkontaktes zwischen Meß- und Brückenflüssigkeit bei jedem Probenwechsel

Geringer elektrischer Gesamtwiderstand, daher einfache Meßgeräte verwendbar ohne jegliche Isolationsschwierigkeiten

Einfache Handhabung, rasches und zuverlässiges Arbeiten

SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschriften anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Justus Liebig

hat die Chemie als erste zielbewußt in den Dienst des praktischen Lebens gestellt. Auf seiner genialen Tätigkeit als Forscher und Lehrer beruht zu wesentlichen Teilen die mächtige Entwicklung, welche die Medizin und Pharmazie, die Landwirtschaft und viele Gewerbe im 19. Jahrhundert genommen haben. Enge, lebenslange Freundesbeziehungen verbanden Justus Liebig mit seinem Landsmann Heinrich Emanuel Merck, dem Inhaber der Darmstädter Engel-Apotheke. Liebig schuf die wissenschaftlichen Voraussetzungen für eine chemische Industrie — Heinrich Emanuel Merck verwirklichte sie praktisch. Er begründete 1827 die

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

2/2B

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Fa. Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden, bei über das Höppler-Konsistometer.

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeb. von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

BAND 97
(Oktober—Dezember 1941)
Mit 228 Figuren im Text und auf einer Tafel

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1941

INHALTS-VERZEICHNIS

Heft 1 (Oktober 1941)

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy (Rumänien).

Procopiu, St. (Jassy, Rumänien), Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen von kristallinen Partikeln und kolloiden Suspensionen (mit 12 Abb.) 1

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, dem Forschungslaboratorium I Siemens-Werke und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens und Halske A.G., Berlin.

Haß, G., und H. Kehler (Danzig-Langfuhr), Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop (mit 18 Abb.) 27

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H. Berlin-Zehlendorf (Dir.: Dr. E. Franz) und der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. E. Schiebold).

Franz, E. (Berlin-Zehlendorf), L. Wallner und E. Schiebold (Leipzig), Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten (mit 2 Abb.) . 36

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen; Vierjahresplan-Institut.

Jenckel, E., und F. Nagel (Aachen), Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol (mit 12 Abb.) 37

Aus dem Physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium Upsala/Schweden (Direktor: The Svedberg).

Björnståhl, Y. (Upsala, Schweden), Über Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen. I. Meßmethoden (mit 5 Abb.) 46

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, V. Viskosität und Molekulargewicht (mit 3 Abb.) 53

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Firma Gebr. Haake, Medingen-Dresden

Höppler, F. (Dresden), Drucklyosorption (mit 8 Abb.) 61

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie Åbo (Finnland).

Ekwall, P. (Åbo, Finnland), Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. V. Die Hydrolyse des Natriumkaprinats (mit 6 Abb.) 71

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma F. Blumhoffer Nachfolger, Köln.

Dobrowsky, A. (Köln), Über die Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen (mit 10 Abb.) . . 80

Aus den Forschungslaboratorien Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Heß, K., und W. Gramberg (Berlin), Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten (mit 9 Abb.) 87

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Ein kolloider Wärmeindikator. II. (mit 5 Abb.) 96

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Küntzel, A. (Darmstadt), Bemerkung zur Theorie der mineralischen Gerbung (mit 2 Abb.) 99

Meyer, K. H. (Genf, Schweiz), Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von F. H. Müller 105

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie Berlin-Dahlem.

Schramm, G. (Berlin-Dahlem), Die luftgetriebene Ultrazentrifuge (mit 15 Abb.) . 106

Referate:

I. Grenzschichtforschung 115
II. Film- und Fadenforschung 115
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 115
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 116
VI. Biochemie und Medizin 117
VII. Technische Kolloidforschung 120

Bücherbesprechungen:

Ostwald, Wi., Chemische Farblehre. (Die Farblehre, 4. Buch.) [Herausgegeben von E. Ristenpart.] 121

Ziegelmayer, Wi., Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. 4. verbesserte und erweiterte Aufl. 122

Patent-Teil:

Krczil, F. (Aussig/Elbe), Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen 122

Notizen. 128

Heft 2 (November 1941)

Aus dem Institut für chemische Industrie der kgl. Polytechnik in Mailand (Italien).

Rossi, C. (Mailand, Italien), Viskosität und Struktur hydrophiler Kolloide. Erste Mitteilung (mit 2 Abb.) 129

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Wicke, E., und R. Kallenbach (Göttingen), Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen (mit 11 Abb.) 135

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Braunkohlenforschungs-Instituts, Freiberg/Sa.

Bielenberg, W., und H. Goldhahn (Freiberg i. Sa.), Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden 151

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Höppler, F. (Dresden), Die Plastizität des Eises (mit 9 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 154

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Hoffmann, K., und H. Peter (Leipzig), Eine neue Methode zur Bestimmung der Schaumfähigkeit, und die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung (mit 17 Abb.). . . . 161

Aus dem Forschungsinstitut K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Philippoff, W., und K. Heß (Berlin-Dahlem), Über den Einfluß der Solvatation auf die Viskosität von Lösungen (Untersuchung an Paraffinderivaten) (mit 2 Abb.) 170

Aus dem Chem. Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Institutsvorstand: Prof. Koch).

Scheele, W., und L. Steinke (Celle/Hann.), Die Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen. I. Mitteilung. Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd (mit 3 Abb.) 176

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München.

Linke, R. (München), Einige Betrachtungen über das Wesen der Schmieröle (mit 2 Abb.) 189

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Schwarz, H., und H. A. Wannow (Dresden), Über den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern (mit 4 Abb.) 193

Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik, Jena.

Lüppo-Cramer (Jena), Zu den Vorgängen bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung 198

Aus der Marienapotheke Augsburg.

Ziegenspeck, H. (Augsburg), Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen 201

Aus dem Laboratorium für Pflanzenphysiologie der Universität Bukarest (Rumänien).

Teodoresco, E. C., und E. Angelescu (Bukarest, Rumänien), Über die Entstehung und die Umkehr gewisser Oberflächen-Strukturen von Algen-Zoosporen (mit 9 Abb.) 216

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland). Quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades gedehnter Zellulosefäden, ihre Grenzen und gegenseitigen Beziehungen (mit 1 Abb.) 223

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

de Booys, J., und P. H. Hermans (Breda, Holland), Zur Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels" aus dem Röntgendiagramm (mit 2 Abb.) 229

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Einige spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung (mit 7 Abb.) 231

Referate:

I. Grenzschichtforschung 238
II. Film- und Fadenforschung 238
III. Kolloidforschung 239
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 240
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . . 240
VI. Biochemie und Medizin 240
VII. Technische Kolloidforschung 243

Bücherbesprechungen:

Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate. 2. Aufl. 245
Harff, H., Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. Ein Beitrag zur Wesensbestimmung der wissenschaftlichen Fachzeitschrift 245
Die Methoden der organischen Chemie. Vierter Band. Spezieller Teil. Stickstoffhaltige Gruppen. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von J. Houben-Berlin. 3. Aufl. 246
Jorissen, W. P., H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter, H. Remy, Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen. Bericht der Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie 246
Table internationale des Poids Atomiques. Dixième Rapport de la Commission des Poids Atomiques 247
Table Internationale des Poids Atomiques. Onzième Rapport de la Commission des Poids Atomiques 247
Table Internationale des Isotopes Stabiles. Cinquième Rapport de la Commission des Atomes 247
Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von E. Bamann-Tübingen und K. Myrbäck-Stockholm. Lieferung 9. Bibliographie 247
Block, W., Die normale und gestörte Knochenbruchheilung 247
Leick, J., Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. 2. Aufl. 247

Filed in Stacks

Patent-Teil:

Krczil, F. (Aussig/Elbe), Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen (Schluß) 248

Notizen 253

Heft 3 (Dezember 1941)

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost.

v. Ardenne, M. (Berlin), Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop (mit 12 Abb.) 257

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A. G. in Berlin-Siemensstadt.

Passer, M. (Berlin), Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver (mit 9 Abb.) 272

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F. (Prag), Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik. III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. I. Teil (mit 1 Abb.) 281

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Direktor: Prof. Dr. D. Balarew).

Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V. (mit 2 Abb.) 300

Aus dem Instiut für technische Chemie der kgl. Polytechnik in Mailand (Italien).

Rossi, C. (Mailand, Italien), Viskosität und Struktur in Kolloiden von hydrophilem Charakter. II. Mitteilung (mit 5 Abb.) . 304

Aus dem Laboratorium der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam.

Eilers, H. (Amsterdam, Holland), Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration (mit 5 Abb.) 313

v. Ardenne, M. (Berlin), und H. H. Weber (Königsberg), Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin" (mit 5 Abb.). 322

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.) (mit 2 Abb.) 326

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H., und P. Platzek (Breda-Ginneken, Holland), Über die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele (mit 5 Abb.) . 329

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

Schachowskoy, Th., und H. G. Fröhlich (Karlsruhe), Zur Kenntnis der Zirkongerbung (mit 6 Abb.) 336

Referate:

I. Grenzschichtforschung 339
II. Film- und Fadenforschung 340
III. Kolloidforschung 340
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 340
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . . 341
VI. Biochemie und Medizin 341
VII. Technische Kolloidforschung 346

Bücherbesprechungen:

Nylén, P., und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie 352
Kortüm, G., Elektrolytlösungen. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Bd. V) 353
Fuhrmann, F., Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen 354
Wittka, F., Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. (Heft 2 „Moderne fettchemische Technologie") 354
Jung, A., Die Funktionen der Vitamine des B-Komplexes im Organismus. (Beih. Z. Vitaminforschg 1) . . . 354
Krczil, F., Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Band II: Mehrstoffpolymerisation 355
Scharrer, K., Biochemie der Spurenelemente . . . 355
Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Vorträge gehalten anläßlich der Eröffnung des Laboratoriums für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G. Berlin 355
Hecht, F., und J. Donau. Anorganische Mikrogewichtsanalyse. (Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeb. von F. Hecht) 355
Hallmann, L., Klinische Chemie und Mikroskopie. Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium. 2. vermehrte und verbesserte Auflage 356
Richter, Botanik I. Botanische Wanderungen. (Die Lehrapotheke, Bd. 5) 356
Petersen, H., Die Probleme der Zellenlehre und die ihrer Geschichte 356
Brandrup, W., Galenische Pharmazie. Zweite verbesserte und erg. Aufl. (Die Lehrapotheke, Bd. 4) 356

Notizen 356
Autoren-Register 357
Sach-Register 367

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N